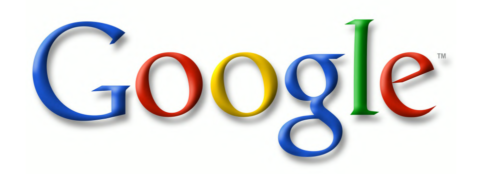
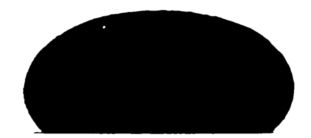





SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

Franz Reindel

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1859.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1860.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Von

Hermann Kopp und **Heinrich Will.**

Für 1859.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1860.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften hat Prof. Kopp, aufser der Zusammenstellung der Litteratur für das Ganze und der Redaction desselben, den Bericht bezüglich der allgemeinen und physikalischen Chemie, der unorganischen Chemie, des Allgemeinen über organische Chemie, dann die Theile über Alkohole und dahin Gehöriges, über flüchtige Oele, Campher, Harze u. a., über Farbstoffe, über Cellulose und Verwandtes, Stärkmehl, Zuckerarten, über Pflanzenchemie und eigenthümliche Pflanzenstoffe, ferner den Bericht bezüglich der technischen Chemie, der Mineralogie und der chemischen Geologie bearbeitet; Prof. Will die Theile über Cyanverbindungen, über organische Säuren und dahin Gehörendes, über organische Basen, über nähere Bestandtheile des Thierkörpers und Thierchemie, sowie den Bericht bezüglich der analytischen Chemie.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Silber	Ag=108
Antimon	Sb=120,3	Kohlenstoff	C=6	Silicium	Si=14 [3]
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=31,7		Si=21 [4]
Baryum	Ba=68,5	Lanthan	La=46,4	Stickstoff	N=14
Beryllium	Be=4,7 [1]	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=43,8
	Be=7,0 [2]	Magnesium	Mg=12	Tantal	Ta=68,8 [5]
Blei	Pb=103,5	Mangan	Mn=27,5	Tellur	Te=64
Bor	B=10,9	Molybdän	Mo=48	Terbium	Tb
Brom	Br=80	Natrium	Na=23	Thorium	Th=59,6 [6]
Cadmium	Cd=56	Nickel	Ni=29,5	Titan	Ti=25
Calcium	Ca=20	Niobium	Nb=48,8	Uran	U=60
Cerium	Ce=46	Norium	No	Vanadium	V=68,6
Chlor	Cl=35,5	Osmium	Os=99,6	Wasserstoff	H=1
Chrom	Cr=26,7	Palladium	Pd=53,3	Wismuth	Bi=210
Didym	D=48	Phosphor	P=31	Wolfram	W=92
Eisen	Fe=28	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Erbium	E	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Fluor	Fl=19	Rhodium	Rh=52,2	Zinn	Sn=59
Gold	Au=197	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4 [7]
Jod	J=127	Sauerstoff	O=8		Zr=33,6 [8]
Iridium	Ir=99	Schwefel	S=16		
Kalium	K=39,2	Selen	Se=39,7		

1) Wenn Beryllerde = BeO. — 2) Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — 3) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — 4) Wenn Kieselsäure = SiO_3. — 5) Wenn Tantalsäure = TaO_2. — 6) Wenn Thorerde = ThO. — 7) Wenn Zirkonerde = ZrO. — 8) Wenn Zirkonerde = Zr_2O_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault et Senarmont. — Paris.
Ann. min.	„	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Bley. — Hannover.
Berl. Acad. Ber.	„	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	„	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Bull. soc. chim.	„	Bulletin de la société chimique de Paris.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Chem. Gaz.	„	Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.
Chem. Soc. Qu. J.	„	The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.
Cimento	„	Il nuovo Cimento, compilato da Matteucci e Piria. — Torino e Pisa.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Stuttgart.
Jahrb. Min.	„	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeben von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Instit.	„	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirié par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd.	„	Journal de chimie médicale, dirigé par Chevallier. — Paris.
J. pharm.	„	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Buignet, Gobley, Soubeiran et Poggiale. — Paris.
J. pr. Chem.	„	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet : Proceedings of the Royal Society of London.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Pétersbourg.

N. Repert. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von Buchner. — München.

Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Kane, Francis and Tyndall. — London.

Phil. Trans. „ Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorff. — Leipzig.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Rép. chim. appliquée „ Répertoire de chimie appliquée, rédigé par Barreswil. — Paris.

Rép. chim. pure „ Répertoire de chimie pure, rédigé par Wurtz. — Paris.

Scheik. Onderz. „ Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, uitgegeven door G. J. Mulder. — Rotterdam.

Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. bedeutet : Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin, redigirt von Richter u. Winter. — Leipzig.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. Chem. Pharm. bedeutet : Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, herausgegeben von Erlenmeyer und Lewinstein. — Erlangen.

Zeitschr. f. d. ges. Naturw. bedeutet : Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, redigirt von Giebel u. Heintz. — Berlin.

Zeitschr. Pharm. bedeutet : Zeitschrift für Pharmacie, herausgegeben von Hirzel. — Leipzig.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomgewichte der Elemente.

Dumas hat seine Untersuchungen über die Atomgewichte der Elemente und die bezüglich derselben sich zeigenden Regelmäfsigkeiten, deren allgemeinere Resultate neben einigen die Bestimmung des Atomgewichtes einzelner Elemente betreffenden Angaben schon in den vorhergehenden Jahresberichten (1) nach vorläufigen Mittheilungen Besprechung fanden, jetzt vollständig veröffentlicht (2). Wir tragen hier aus dieser letztern Abhandlung nach, was die von ihm bei seinen Atomgewichtsbestimmungen erhaltenen Zahlenresultate betrifft. Als Ausgangspunkte seiner Bestimmungen betrachtet Dumas, dafs, für H = 1, O = 8 (nach seinen Versuchen über die Zusammensetzung des Wassers), C = 6 (nach seinen und Stas' Versuchen über die Zusammensetzung der Kohlensäure), N = 14 (wie ihm die Verbrennung des Ammoniaks und des Cyans nachgewiesen) und Ag = 108 (nach Marignac's Versuchen) zu setzen ist. Zwei Versuche, wo Silber zu Chlorsilber umgewandelt wurde (3), ergaben Cl = 35,512 und 35,499. Wie Dumas ohne speciellere Angabe der einzelnen Resultate mittheilt, wurde bei Versuchen, wo

(1) Jahresber. f. 1857, 30; f. 1858, 13 ff. — (2) Ann. ch. phys. [3] LV, 129; im Ausz. Rép. chim. pure I, 281; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 20. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 30.

Atomgewichte der Elemente.

Kupferoxyd reducirt oder Kupfer zu Schwefelkupfer umgewandelt wurde, Cu zwischen 31,5 und 32, etwa = 31,75 gefunden, doch nicht so sicher, dafs die letztere Zahl als definitiv festgestellt zu betrachten wäre. Bei sechszehn Versuchen mit Chlorbaryum von verschiedener Darstellung (dieses war mit grofser Sorgfalt gereinigt und in Chlorwasserstoffgas geschmolzen, da das an der Luft geschmolzene Chlorbaryum deutlich alkalisch reagirt; das geschmolzen gewesene Chlorbaryum sieht ähnlich aus, wie entglastes Glas oder Stearinsäure), für welches die zur vollständigen Zersetzung nöthige Menge (in titrirter Lösung enthaltenen) Silbers bestimmt wurde, ergab sich Ba im Maximum = 68,58, im Minimum = 68,47, im Mittel = 68,5. Sechs Versuche, wo Molybdänsäure reducirt wurde (1), ergaben Mo = 47,6 bis 48,1, im Mittel = 47,93 (Dumas setzt Mo = 48). Acht Versuche, in gleicher Weise mit Wolframsäure angestellt (2), ergaben W = 91,71 bis 92,40, im Mittel = 92,0. Fünf Versuche, wo die Menge des von Silber bei der Umwandlung in Schwefelsilber aufgenommenen Schwefels bestimmt wurde (3), ergaben S = 15,998 bis 16,025, im Mittel = 16,01. Fünf Versuche, wo die zur Zersetzung von reinem Chlorkobalt erforderlichen Silbermengen ermittelt wurden, ergaben Co = 29,50 bis 29,59 (Dumas setzt es = 29,5), fünf ebenso mit Chlornickel ausgeführte Versuche Ni = 29,49 bis 29,53 (29,5 wird angenommen), fünf ebenso mit Chlormangan ausgeführte Versuche Mn = 27,46 bis 27,51 (im Mittel = 27,48), sieben ebenso mit Chloraluminium (dieses war zuletzt in einem Strome von Wasserstoffgas über Aluminium sublimirt) ausgeführte Versuche Al = 13,68 bis 13,85, im Mittel = 13,74 (weniger sichere Versuche darüber, wieviel Thonerde aus einem bekannten

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 31. — (2) Vgl. daselbst, 31 u. 184 f. — (3) Vgl. daselbst 31.

Atomgewichte der Elemente.

Gewichte Aluminium entsteht, ergaben Al = 13,74 bis 13,89; das angewendete Aluminium enthielt Eisen und Silicium, und hierdurch wurden complicirte Correctionen nöthig). Zwei Bestimmungen, wieviel Zinnoxyd aus Zinn entsteht (1), gaben Sn = 58,96 u. 59,10; zwei Bestimmungen, wieviel Silber reines Zinnchlorid zur Zersetzung braucht, Sn = 59,06 u. 59,08. Zwei Versuche, bei welchen die zur Zersetzung von Eisenchlorid nöthige Menge Silber bestimmt wurde, ergaben Fe = 28,1; aus einer gleichen Bestimmung mit noch etwas gelblichem Eisenchlorür folgte Fe = 28,1, mit solchem, das in mit etwas Wasserstoff gemischtem Chlorwasserstoffgas erhitzt und farblos war aber 0,6 pC. metallisches Eisen enthielt (die in Rechnung gebracht wurden), Fe = 27,99; Dumas erklärt sich für Fe = 28. Sechs Versuche über die zur Zersetzung von Chlorcadmium (dieses war in Chlorwasserstoffgas geschmolzen; es bildete eine fast oder ganz farblose, blätterig-krystallinische Masse) nöthige Menge Silber ergaben Cd = 55,89 bis 56,38, im Mittel = 56,12 (Dumas betrachtet Cd = 56 als mindestens der Wahrheit sehr nahe kommend). Drei Versuche, wo Bromsilber in Chlorsilber übergeführt wurde (2), ergaben Br = 79,95 bis 80,13, im Mittel = 80,03; zwei ebenso mit Jodsilber angestellte Versuche J = 127,04 und 127,01. Die Umwandlung von Fluorcalcium in schwefels. Kalk (vollständig erfolgt dieselbe nur sehr langsam und schwierig) ergab Fl = 18,96, die von Fluornatrium Fl = 19,04 u. 19,08, die von Fluorkalium Fl = 18,98 u. 19,00. Aus den Mengen Silber, welche fünf bei der fractionirten Destillation von Phosphorchlorür (3) zwischen 76 und 78° übergegangene

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 34; f. 1858, 183. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 32. — (3) Das Phosphorchlorür war durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf rothen Phosphor und Destillation nach Verdrängung des Chlors aus dem Apparat mittelst Kohlensäure dargestellt; die Darstellung durch die (ganz glatt verlaufende und leicht zu regelnde)

Atomgewichte der Elemente.

Portionen brauchten, folgt P = 31,00 bis 31,09, im Mittel = 31,05; Dumas adoptirt P = 31. Aus der zur Zersetzung von Arsenchlorür nöthigen Menge Silber ergab sich bei vier Versuchen As = 74,86 bis 75,01, im Mittel = 74,95 oder geradezu = 75; sieben in derselben Weise mit Antimonchlorür (das in mit Weinsäure angesäuertem Wasser gelöst mittelst titrirter Silberlösung zersetzt wurde) ausgeführte Versuche ergaben Sb = 121,63 bis 122,32, im Mittel = 121,97 (Dumas setzt Sb = 122). Darüber, wieviel Silber bei der Zersetzung von Chlorwismuth verbraucht wird (das Chlorwismuth wurde zunächst mittelst überschüssigen kohlens. Natrons zersetzt und das in Lösung gehende Chlor mittelst titrirter Silberlösung bestimmt), wurden neun Versuche angestellt, welche Sb = 209,88 bis 213,93 ergaben; die drei übereinstimmendsten, mit Chlorwismuth, das zu ganz farbloser Flüssigkeit schmolz, angestellten Versuche gaben Bi = 209,88 bis 210,27, und Dumas ist der Ansicht, daſs Bi mit der gröſsten Wahrscheinlichkeit = 210 zu setzen sei. Bezüglich des Bors theilt Dumas Versuche von Deville mit, bei welchen die Menge des aus Chlorbor entstehenden Chlorsilbers B = 11,0 u. 10,6 (für den ersteren Versuch war das Chlorbor durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, für den zweiten durch Einwirkung von Chlor auf Bor dargestellt), die Menge des aus Brombor (durch Einwirkung von Brom auf Bor dargestellt) entstehenden Bromsilbers B = 11,0 ergab; Dumas betrachtet es als unentschieden, ob B = 11,0 oder = 10,5 oder = einer zwischenliegenden Zahl zu setzen sei. Sieben Versuche über die zur Zersetzung von reinem Chlornatrium nöthige Silbermenge ergaben Na = 22,950 bis 23,040, im Mittel = 23,014. Drei Versuche, wo (unter 760mm Barometerstand constant

Einwirkung von rothem Phosphor auf trockenes Quecksilberchlorür fand Dumas nicht vortheilhafter.

Atomgewichte der Elemente.

bei 59° siedendes) Chlorsilicium in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen, letzteres in einem Wasser enthaltenden verschlossenen Gefäfse zertrümmert und nun der Chlorgehalt der Flüssigkeit mittelst titrirter Silberlösung bestimmt wurde, ergaben (Kieselsäure = SiO_2) Si = 13,96 bis 14,12, im Mittel = 14,05. Das Atomgewicht des Selens ermittelte Dumas durch die Bestimmung, wieviel Chlorselen (welches durch Abkühlen des entweichenden überschüssigen Chlors auf — 20° und Durchleiten desselben durch eine mit Amianth gefüllte Röhre vollständig condensirt wurde) aus Selen entsteht; sieben Versuche ergaben Se = 39,60 bis 39,83, im Mittel = 39,73. Bezüglich des Tellurs giebt Dumas nur, ohne Anführung der Einzelresultate, an, dafs er Te = 64,5 gefunden. Das Atomgewicht des Magnesiums suchte Dumas so zu bestimmen, dafs er die zur Zersetzung des Chlormagnesiums nöthige Menge Silber ermittelte, aber es war kaum möglich, ganz reines Chlormagnesium zu erhalten (das Chlormagnesium wurde, nach verschiedenen vorausgegangenen Reinigungen, durch Eindampfen der alkoholischen Lösung zur Trockne gebracht und der Abdampfrückstand in einem Strom von Chlorwasserstoffgas, zuletzt bis zum Rothglühen, erhitzt; einmal entstandene Magnesia wird indessen im Allgemeinen auch durch Erhitzen in Chlorwasserstoffgas nicht wieder vollständig zu Chlormagnesium); elf Versuche ergaben Mg = 12,19 bis 12,47; Dumas ist der Ansicht, die frühere Annahme Mg = 12,5 sei jedenfalls zu hoch gewesen, 12,25 komme der Wahrheit näher, aber bis diese Zahl definitiv festgestellt, sei die in der neueren Zeit gewöhnlich angenommene Bestimmung Mg = 12 beizubehalten. Die zur Zersetzung von reinem Chlorcalcium, welches 8 bis 10 Stunden lang in Chlorwasserstoffgas zum Rothglühen erhitzt war, nöthige Menge Silber ergab in drei Versuchen Ca = 20,00 bis 20,03. Vier ähnliche Versuche mit möglichst gereinigtem Chlorstrontium (auch dieses wurde stets in Chlorwasser-

Atomgewichte der Elemente.

stoffgas geschmolzen (1) ergaben Sr = 43,64 bis 43,84, im Mittel = 43,73; drei Versuche mit Chlorstrontium von verschiedener Darstellung Sr = 43,74 bis 43,80, im Mittel = 43,78; vier Versuche mit Chlorstrontium von abermals erneuter Darstellung Sr = 43,73 bis 43,90, im Mittel auch = 43,78. Mehrere Versuche endlich wurden darüber angestellt, wieviel Silber in titrirter Lösung bei der Zersetzung eines bekannten Gewichtes Chlorblei verbraucht wird, aber die meisten wurden durch den Umstand unsicher, dafs wasserfreies und doch noch unzersetztes Chlorblei nur äufserst schwierig zu erhalten ist; auch nach langem Erhitzen des Chlorblei's auf 250° wird etwas Wasser zurückgehalten, und bei dem Schmelzen des Chlorblei's im Kohlensäurestrom wird dieses Wasser theilweise unter Bildung von Chlorwasserstoff und Bleioxychlorid zersetzt; mit Berücksichtigung der hierfür nöthigen Correctionen ergab ein Versuch Pb = 103,55.

R. Schneider (2) hat, in specieller Berücksichtigung der neueren Publicationen von Dumas, Bemerkungen über Aequivalente und Aequivalentbestimmungen veröffentlicht. Er erörtert, dafs die Annahme, verschiedene Elemente können dasselbe Aequivalentgewicht haben, vorläufig noch als unbewiesen zu betrachten sei; er betrachtet es, da nur für wenige Elemente sich die Aequivalentgewichte so genau bestimmen lassen, als verderblich, etwas Gesetzmäfsiges darin zu finden, dafs einige Aequivalentgewichte Multipla nach ganzen Zahlen von dem Viertel des Aequivalentgewichts des Wasserstoffs (von 0,25) seien; er erinnert daran, wie Dumas im Verlauf seiner Publicationen selbst in mehreren Fällen bezüglich der Zahl,

(1) Dumas hebt hervor, dafs das geschmolzene Chlorstrontium nicht krystallinisch, wie die Chlorverbindungen des Magnesiums, Calciums und Baryums, sondern zu einer glasartigen und bei völliger Reinheit ganz durchsichtigen Masse erstarrt. — (2) Pogg. Ann. CVII, 619; Phil. Mag [4] XVIII, 272.

welche nach seinen Versuchen als Aequivalentgewicht eines Elements sich feststelle, geschwankt hat und dafs einzelne Bestimmungen dieses Chemikers nicht mehr sondern weniger Sicherheit bieten, als früher vorliegende; er hält es für bedenklich, die Aequivalentgewichtsbestimmungen so allgemein, wie dies von Dumas geschehen, auf die Ermittelung des Chlorgehalts von Chloriden zu basiren, da sich die Reinheit der letzteren, namentlich der hygroscopischen und bei höheren Temperaturen das Wasser zersetzenden, oft nicht verbürgen läfst. Bezüglich der Einzelnheiten von Schneider's Kritik müssen wir auf seine Abhandlung verweisen. Atomgewichte der Elemente.

Einzelne Bestimmungen des Atomgewichts von Elementen vgl. noch in dem Bericht über unorganische Chemie.

Ueber numerische Regelmäfsigkeiten in den Atomgewichtszahlen der Elemente hat J. Mercer (1) Mittheilungen gemacht, namentlich darüber, dafs die Atomgewichte der Glieder einzelner Gruppen von Elementen durch allgemeine Formeln, wie z. B. m X, oder m X + Y, wo X und Y für dieselbe Gruppe constante Werthe haben, ausdrückbar seien, sowie auch über die gleichen Differenzen, die sich manchmal bei der Subtraction der Atomgewichte der Glieder einer Gruppe von denen einer anderen ergeben. Wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen.

Ueber die Anwendung der gnomonischen Projection der Kugel in der Krystallographie hat W. H. Miller (2) eine Abhandlung veröffentlicht, Niemtschik (3) über die directe Constructions-Methode der verticalaxigen Krystallgestalten aus den Kantenwinkeln, Grailich (4) Krystallographie.

(1) 28. Report British Assoc. f. 1858, Not. and Abstr., 57. — (2) Phil. Mag. [4] XVIII, 37. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXVIII, 231. — (4) Wien. Acad. Ber. XXXIII, 657.

über symmetrische Functionen, welche zur Darstellung gewisser physikalischer Verhältnisse krystallisirter Körper dienen können.

Von den Untersuchungen, welche die Kenntniſs der Krystallformen chemischer Producte erweitert haben und deren Resultate wir bei den betreffenden Substanzen angeben werden, ist hier namentlich eine neue Reihe krystallographischer und chemischer Bestimmungen hervorzuheben, welche Marignac (1) veröffentlicht hat. Vieles für die krystallographische Kenntniſs solcher Producte Wichtige findet sich auch in den Arbeiten, welche durch Grailich und unter seiner Leitung ausgeführt wurden (2); die Formen einiger hier auf andere physikalische Eigenschaften untersuchter und mehrerer noch nicht krystallographisch bestimmt gewesener chemischer Verbindungen beschrieb A. Handl (3).

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Marignac (4) hat im Allgemeinen erörtert, welche Folgerungen sich aus der Bestimmung der Krystallformen bezüglich der Atomgewichte der chemisch-einfachen Körper und der den Verbindungen beizulegenden atomistischen Formeln ziehen lassen. — Als einen Beitrag zu der Lehre vom krystallographischen Isomorphismus und Dimorphismus veröffentlichte A. E. Nordenskiöld (5) Zusammenstellungen der gleich oder ähnlich krystallisirten Substanzen. Er zeigt sowohl an natürlich vorkommenden (6) als an künstlich dargestellten Substanzen, wie nicht bloſs analog constituirte sondern auch ganz verschiedenartig zusammengesetzte Körper oft sehr nahe übereinstimmende Krystall-

(1) Ann. min. [5] XV, 221. — (2) Untersuchungen über die physikalischen Verhältnisse krystallisirter Körper von V. v. Lang in Wien. Acad. Ber. XXXI, 85, von Grailich u. V. v. Lang daselbst XXXII, 43 u. XXXIII, 369, von A. Murmann und L. Rotter daselbst XXXIV, 135. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXII, 242; andere krystallographische Bestimmungen Handl's Wien. Acad. Ber. XXXVII, 386. — (4) N. Arch. ph. nat. VI, 107. — (5) K. Svensk Vetensk. Akad. Handl. II, Nr. 6. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1857, 7.

form besitzen, und wie andererseits Verbindungen von analogen atomistischen Formeln in den verschiedensten Formen krystallisiren können; in letzterer Beziehung kommt er, wie früher Frankenheim (1), zu dem Schlufs, dafs chemische Verbindungen von bestimmter stöchiometrischer Natur in jedem System krystallisiren können. Er erörtert ferner, welche Uebereinstimmung in den Formen der verschiedenen Modificationen dimorpher Substanzen oder solcher Körper, die bei analogen atomistischen Formeln in verschiedenen Systemen krystallisiren, existirt, und bespricht schliefslich Dana's Ansichten über die Gleichgestaltigkeit und das spec. Volum verschiedener Mineralien (2).

A. Gadolin (3) hat ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichts von Mineralien angegeben; zwei Mineralien — eins von bekanntem spec. Gewicht und das, für welches diese Eigenschaft bestimmt werden soll — werden auf den beiden, von dem Aufhängepunkt aus eingetheilten Armen eines Wagebalkens an dünnen Fäden zunächst so aufgehängt und verschoben, dafs der Balken horizontal steht, dann in Wasser getaucht und das eine wieder bis zur Herstellung des Gleichgewichtes verschoben, und aus dem anfänglichen Abstand dieses Minerals von dem Aufhängepunkt des Wagebalkens und seiner Verschiebung sein spec. Gewicht in Bezug auf das des anderen Minerals berechnet. Ueber die Bestimmung des spec. Gewichtes fester Körper zu technologischen Zwecken hat R. Wagner (4) Mittheilungen gemacht. Spec. Gew. u. Ausdehnung fester Körper.

(1) System der Krystalle, 165. — (2) Jahresber. f. 1850, 28. — (3) Pogg. Ann. CVI, 213; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 504. — (4) Arch. Pharm. [2] XCIX, 280; N. Jahrb. Pharm. XII, 78.

Spec. Gew. u. Ausdehnung fester Körper.

Eine Untersuchung von F. C. Calvert und R. Johnson über die Ausdehnung von Metallen, Legirungen und Salzen liegt uns nur in kurzem Auszuge (1) vor. Es wurde die lineare Ausdehnung mittelst eines Fühlhebels, dessen Angaben durch ein Mikroscop beobachtet wurden, bestimmt. Calvert und Johnson heben hervor, daſs die Ausdehnung einer Substanz je nach dem Molecularzustand derselben beträchtlich verschieden sein kann, so z. B. möglichst gehärteter Stahl sich um $^1/_8$ stärker ausdehnt als weicher, eine horizontal gegossene Zinkstange sich erheblich weniger stark ausdehnt als eine vertical gegossene (wo die Blätterdurchgänge anders zur Längsrichtung der Stange liegen). Sie fanden andere Ausdehnung für Marmor als für gemeinen Kalkstein, die Ausdehnung von Legirungen anders als sie sich nach der Ausdehnung der Bestandtheile berechnet. Die von ihnen hier gegebenen Zahlenresultate ihrer Bestimmungen sind folgende Linearausdehnungen zwischen 0 und 100° (*g* bedeutet gegossen, *h* gehämmert) :

Cadmium	0,003323	Messing (*g*)	0,001930	Schmiedeeisen	0,001187
Blei	0,003005	Messing (*h*)	0,001828	Guſseisen	0,001117
Zinn	0,002717	Kupfer (*g*)	0,001879	Harter Stahl	0,001402
Aluminium	0,002218	Kupfer (*h*)	0,001769	Weicher Stahl	0,001038
Zink (*h*)	0,002193	Gold (*h*)	0,001374	Antimon (*g*)	0,000985
Silber (*g*)	0,001991	Wismuth	0,001341	Platin (*h*)	0,000881

F. Pfaff (2) hat seine Untersuchungen über die Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme (3) fortgesetzt. Wir heben hier nur die allgemeineren Schluſsfolgerungen hervor, welche er zieht : Die Krystalle dehnen sich beim Erwärmen meist sehr stark aus; eine Contraction nach einer Richtung findet im Ganzen sehr selten statt und erreicht nie die Gröſse der Ausdehnung nach anderen

(1) Report 28. British Assoc. f. 1858; Not. and Abstr., 46. — (2) Pogg. Ann. CVII, 148; im Ausz. N. Arch. ph. nat. V, 263. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 6.

Spec. Gew. u. Ausdehnung fester Körper.

Richtungen; ohne Ausnahme ist die Ausdehnung der Krystalle mit ungleichen Axen nach diesen ebenfalls ungleich; die Gröſse der Ausdehnung steht in keinem Verhältniſs zu der Gröſse der Axen eines Krystalls; isomorphe Körper dehnen sich nicht gleich aus; das thermische und das optische Verhalten der Krystalle stehen nicht immer in einer bestimmten Beziehung zu einander; treten zwei Stoffe, deren Ausdehnungscoëfficienten bestimmt sind, zu einer Verbindung zusammen, so ist die Ausdehnung der letzteren geringer als sie der Berechnung nach sein sollte. — Die Ausdehnung einiger Krystalle in der Richtung der verschiedenen Axen hat auf Grund der für sie gefundenen Winkeländerung beim Erwärmen und der cubischen Ausdehnung H. Hahn (1) zu berechnen versucht. — Theoretische Untersuchungen über die Formänderung der Krystalle durch Veränderung der Temperatur, namentlich bezüglich der Erhaltung der Zonen und des Krystallsystems, haben Grailich und V. v. Lang (2) mitgetheilt.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei festen Körpern.

H. Schröder (3) hat neue Beiträge zur Volumentheorie der festen Körper veröffentlicht. Er stützt sich bei den Betrachtungen, welche er mittheilt, auf die experimentalen Dichtigkeitsbestimmungen Anderer und auf eigene, aus deren Zusammenstellung er die wahrscheinlichsten Werthe abzuleiten sucht. Wir geben hier zunächst seine eigenen Dichtigkeitsbestimmungen, welche auf den leeren Raum reducirt und auf Wasser von 3°,9 als Einheit bezogen sind; diese Bestimmungen wurden erhalten durch hydrostatisches Abwägen der in einem Glas- oder Platineimer enthaltenen, meistens fein zertheilten Substanzen in einer passenden Flüssigkeit (meistens Terpentin- oder Steinöl), und die dem Pulver adhärirende

(1) Arch. Pharm. [2] XCVIII, 19; Chem. Centr. 1859, 353; Phil. Mag. [4] XVIII, 155. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIII, 373. — (3) Pogg. Ann. CVI, 226; CVII, 113.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei festen Körpern.

Luft wurde durch anhaltendes Umrühren derselben nach dem Uebergiefsen mit der Flüssigkeit, seltener durch Auskochen, möglichst weggeschafft (1). Schröder fand die spec. Gewichte (oft sind hier die Mittelwerthe mehrerer sich nahe kommender Bestimmungen angegeben; *f* bedeutet gefälltes, *g* geschmolzenes Salz) :

Na	0,985	AgBr *f*	6,39-6,52	KO, SO_3	2,658	KO, NO_5	2,086
Ni	8,900	AgBr *g*	6,32-6,43	NH_4O, SO_3	1,771	NH_4O, NO_5	1,791
Cu	8,952 [1])	KBr	2,690	NaO, SO_3	2,693	NaO, NO_5	2,256
Cu	8,958 [2])	NH_4Br	2,379	AgO, SO_3 *g*	5,425	BaO, NO_5	3,23
Cd	8,54-8,57 [3])	KJ	3,079	BaO, SO_3 *f*	4,02-4,51	SrO, NO_5	2,962
Cd	8,667 [4])	AgJ *f*	5,65	SrO, SO_3 *f*	3,707	PbO, NO_5	4,509
Sb	6,697	KCl	1,998	BaO, CO_2 *f*	4,22-4,37	AgO, NO_5	4,328
Bi	9,759	NaCl	2,157	SrO, CO_2 *f*	3,55-3,62	AgO, ClO_5	4,430
Cr_2O_3 [5])	5,01 ?	LiCl	2,074	MnO, CO_2 *f*	3,13		
		AgCl *g*	5,594				

[1]) Galvanisch reducirtes Kupfer; [2]) dasselbe gehämmert. [3]) Geschmolzenes, [4]) gehämmertes Cadmium. [5]) Nach Schiff's Verfahren (Jahresber. f. 1858, 161) dargestellt.

Bezüglich der Ableitung der spec. Gewichte und damit der spec. Volume, welche Schröder als die wahrscheinlichst richtigen betrachtet, müssen wir auf die Abhandlung verweisen und können nur die allgemeineren Resultate, welche er folgert, hervorheben. Ganz allgemein glaubt er aussprechen zu können : Wenn zwei verschiedene Elemente oder Complexionen von Elementen, *A* und *B*, mit anderen Elementen oder Complexionen von Elementen *C*, *D*, *E* u. s. f. Verbindungen *AC* und *BC*, *AD* und *BD*, *AE* und *BE* u. s. f. eingehen, welche dem nämlichen Typus angehören und paarweise isomorph sind, so seien die Differenzen der spec. Volume von *AC* und *BC*, *AD* und *BD*, *AE* und *BE* u. s. f. stets gleich; die Differenzen seien aber in der Regel ungleich und von jenen verschieden, wenn die betreffenden Verbindungspaare nicht iso-

(1) Ein Verfahren der Bestimmung des spec. Gewichts von Krystallen, so daſs diese in der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildeten, und ohne mit der Luft in Berührung gekommen zu sein, hydrostatisch gewogen werden, beschrieb Dauber (Pogg. Ann. CVIII, 450).

morph sind, oder wenn die isomorphen Paare verschiedenen Typen angehören. Der Kürze wegen nennt Schröder Körper von gleichem spec. Volum *isoster* und die Gleichheit der spec. Volume von Körpern *Isosterismus*, für die Gleichheit der Differenzen der spec. Volume analoger Paare schlägt er die Bezeichnung *Parallelosterismus*, und solche Paare *paralleloster* zu nennen, vor, und formulirt hiernach den eben angegebenen Satz, welchen er als empirisches Gesetz hinstellt, auch so : isomorphe analoge Paare von gleichem Typus sind auch paralleloster, oder : mit dem Isomorphismus analoger Paare von gleichem Typus ist auch ihr Parallelosterismus verbunden. Er theilt, zur Unterstützung dieses Satzes, eine Anzahl Vergleichungen von spec. Volumen isomorpher Körper mit, welche ihn noch weiter aussprechen lassen : dafs sich immer das Volum des Elementes, welches in den isomorphen Nitraten, Chloriden, Bromiden, Jodiden oder Sulfureten das gröfsere eines Paares ist, in den isomorphen Sulfaten, Carbonaten, Silicaten und Aluminaten um einen gröfseren absoluten Werth condensirt zeige, so dafs es in diesen sogar oftmals das kleinere werde (wie denn z. B. das spec. Volum des Chlorids, des Bromids und des Nitrats des Kaliums sich um 2,7 bis 2,5 gröfser herausstellt, als das der entsprechenden und isomorphen Ammoniumverbindung, während umgekehrt das des Ammoniumsulfats um 4,5 gröfser ist als das des Kaliumsulfats). — Weiter erörtert Schröder einige Beziehungen der spec. Volume der Elemente. Als isosteren Gruppen angehörend stellt er zusammen, zur Ableitung der spec. Volume die hier angegebenen Atomgewichte als die für die Vergleichung richtigen betrachtend : C_2 als Diamant, Cu, Co, Fe, ferner Pd, Pt, Zn, ferner C_2 als Graphit, W, Al, $^1/_2$ Ag, ferner Si und Mo, endlich Au und Te. Er spricht aus, dafs es keineswegs vorzugsweise die isomorphen Elemente seien, welche Isosterismus zeigen, sondern dafs dieser eben so häufig oder noch häufiger mit Heteromorphismus

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei festen Körpern.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei festen Körpern.

als mit Isomorphismus verbunden vorkomme. Er stellt auch solche Elemente paarweise zusammen, deren eines ein halb so grofses spec. Volum hat als das andere, und bemerkt, dafs solcher Hemiisosterismus sehr häufig mit Isomorphismus verbunden ist. Er macht noch darauf aufmerksam, dafs die spec. Volume der Elemente im starren Zustand, oder wenigstens der Mehrzahl der Elemente, nach regelmäfsigen Intervallen fortzuschreiten scheinen, als deren Einheit sich etwa 0,51 ergeben würde, oder dafs mit anderen Worten die spec. Volume der Elemente Multipla dieser Einheit seien. — Letzlich bespricht Schröder, ob und welche Beziehungen zwischen Isomorphismus und Isosterismus stattfinden; unter Isomorphismus versteht er sowohl die gleiche oder ähnliche Krystallform analoger Körper bei ähnlicher Zusammensetzung, als auch die Aehnlichkeit der Form bei ähnlicher Formel ohne Aehnlichkeit des chemischen Characters (so vergleicht Schröder als isomorph Cu, Fe, Pt, $^1/_2$ Ag, Cd, Pb, Au, ferner Zn, Te, As, Sb, Bi, ferner Bor und Zinn, BeO und ZnO u. s. w.). Er findet, sich bei den Vergleichungen auf einfachere Verbindungen beschränkend, dafs die bisher sehr allgemein getheilte Ansicht, der Isomorphismus bedinge Gleichheit oder angenäherte Gleichheit der spec. Volume, eine irrige sei. Nicht blofs die Elemente, welche er als isomorph zusammenstellt, zeigen Isosterismus im Allgemeinen nicht, sondern bei den Elementen komme sogar Isosterismus mit Isomorphismus weniger häufig als mit Heteromorphismus verbunden vor; ebenso bei den Oxyden und bei den Salzen. Namentlich hebt er hervor, dafs bei zwei heteromorphen Verbindungen von analoger Zusammensetzung die spec. Volume oft sich näher kommen, als bei zwei isomorphen. Auch dafs die Ungleichheiten in den spec. Volumen isomorpher Körper mit Verschiedenheiten in den Grundformen derselben in Beziehung stehen, bestreitet Schröder; bei Reihen homöomorpher Körper sind zwar die Grenzglieder bezüglich der Axenverhältnisse auch

Grenzglieder bezüglich der spec. Volume, aber innerhalb der Grenzglieder vermifst Schröder die genügendere Uebereinstimmung in der Reihenfolge bezüglich der Axenverhältnisse und bezüglich der spec. Volume; er macht auch geltend, dafs nicht bei allen Reihen rhombisch-krystallisirender homöomorpher Körper in derselben Weise die Beziehung zwischen Axengröfsen und spec. Volum hervortritt. Dafs bei homöomorphen Körpern ein Zusammenhang zwischen Axenverhältnifs und Winkeln einerseits und der Gröfse des spec. Volums andererseits angenommen werden könne, hält er für um so weniger zulässig, als eine solche Annahme — seiner Ansicht nach — zu dem Schlusse führe, es müsse entsprechende (verschiedene) Temperaturen geben, bei welchen solche bei gewöhnlicher Temperatur nur homöomorphe und mit verschiedenen spec. Volumen begabte Körper wirklich in aller Strenge isomorphe und mit gleichen spec. Volumen begabte wären, und dieser Schlufs sich als baarer Unsinn erweise, sofern solche entsprechende Temperaturen oft alles Maafs überschreitend von einander verschiedene sein müfsten; unbewiesen bleibt hier nur, dafs das so Widerlegte wirklich eine Consequenz aus jener Annahme sei.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei festen Körpern.

Dauber (1) hat hervorgehoben, dafs sich die Volume der Grundformen des schwefels. Baryts, des schwefels. Bleioxyds und des schwefels. Strontians dividirt durch die respect. spec. Volume verhalten wie $^7/_4 : {}^9/_5 : {}^{11}/_6$.

H. Schiff (2) hat, im weiteren Verfolge seiner im vorhergehenden Jahresbericht, S. 8 ff. besprochenen Untersuchungen über die spec. Volume unorganischer Verbindungen, die spec. Volume der Kalium- und Ammoniumverbindungen und die der arsens. und phosphors. Salze specieller betrachtet. Wir stellen auch hier wieder die neu mitgetheilten, theilweise frühere Angaben berich-

(1) Am S. 12 a. O. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 88.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei festen Körpern.

tigenden, Bestimmungen von spec. Gewichten zusammen, die nach dem im vorhergehenden Jahresber., S. 5 angegebenen Verfahren ausgeführt wurden :

ZnCl, KCl	2,297	NH_4O, NO_5	1,709
ZnCl, NH_4Cl	1,879	KO, 2 HO, AsO_5	2,832
CuCl, KCl + 2 HO	2,400	NH_4O, 2 HO, AsO_5	2,249
CuCl, NH_4Cl + 2 HO	1,963	KO, 2 HO, PO_5	2,296
2 KO, C_4O_6 + 2 HO	2,080	NH_4O, 2 HO, PO_5	1,756
2 NH_4O, C_4O_6 + 2 HO	1,475	2 NH_4O, HO, AsO_5	1,969
KO, HO, C_4O_6 + 2 HO	2,030	NaO, 2 HO, AsO_5 + 2 HO	2,535
NH_4O, HO, C_4O_6 + 2 HO	1,556	2 NaO, HO, AsO_5 + 24 HO	1,670
KO, HO, C_4O_6 + 2 HO, C_4O_6 + 4 HO	1,765	2 NaO, HO, AsO_5 + 14 HO	1,871
NH_4O, HO, C_4O_6 + 2 HO, C_4O_6 + 4 HO	1,607	NaO, NH_4O, HO, AsO_5 + 8 HO	1,836
2 KO, $C_8H_4O_{10}$	1,975	3 NaO, AsO_5 + 24 HO	1,762
2 NH_4O, $C_8H_4O_{10}$	1,566	KO, NaO, HO, AsO_5 + 14 HO	1,884*)
KO, NaO, $C_8H_4O_{10}$ + 8 HO	1,767	2 NH_4O, HO, PO_5	1,619
NH_4O, NaO, $C_8H_4O_{10}$ + 8 HO	1,587	NaO, 2 HO, PO_5 + 2 HO	2,040
KO, NH_4O, $C_8H_4O_{10}$	1,700	2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO	1,525
KO, HO, $C_8H_4O_{10}$	1,973	NaO, NH_4O, HO, PO_5 + 8 HO	1,554
KO, $(SbO_2)O$, $C_8H_4O_{10}$ + HO	2,607	3 NaO, PO_5 + 24 HO	1,618
NH_4O, HO, $C_8H_4O_{10}$	1,680	KO, NaO, HO, PO_5 + 14 HO	1,671*)
KO, NO_5	2,100		

*) Schiff fand in diesen Salzen, Gmelin's (Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 723) Vermuthung entsprechend, 14 Aeq. Krystallwasser; Mitscherlich hatte 16 Aeq., Kotschoubey (Jahresber. f. 1849, 274) für das arsens. Salz 18 Aeq. Krystallwasser angegeben.

Von den Resultaten, welche Schiff aus seinen Vergleichungen von spec. Volumen folgert, können wir hier nur Folgendes angeben. Für die Vertretung von Ammonium in Einer Verbindung durch Kalium in einer entsprechenden findet er keineswegs stets eine constante Verschiedenheit der spec. Volume dieser Verbindungen, sondern sehr wechselnde Differenzen derselben (1); in der Mehrzahl der Fälle findet er für die Ammoniumverbindung ein gröfseres, in wenigen Fällen nur ein kleineres spec. Volum als für die entsprechende Kaliumverbindung (vgl. Jahresber. f. 1858, 10 und S. 13 dieses Berichtes). Bei der Vergleichung entsprechender arsens. und phosphors.

(1) Die gröfste Differenz in den spec. Volumen entsprechender Kalium- und Ammonium-Verbindungen fand Schiff für die schwefels. Salze in Folge davon, dafs er das spec. Gew. des schwefels. Ammoniaks = 1,628 statt 1,7628 setzte, wie er später berichtigte (Ann. Ch. Pharm. CXIII, 351; vgl. Jahresber. f. 1858, 10).

Salze findet er, dafs (im Gegensatz zu dem für Kalium- und Ammonium-Verbindungen als Regel Gefundenen) der das gröfsere Aequivalentgewicht besitzenden arsens. Verbindung stets ein — in manchen Fällen, aber nicht in allen, um gleichviel — gröfseres spec. Volum zukommt, als der phosphors. Verbindung. Hervortretender zeigt sich das Statthaben einer Regelmäfsigkeit, der Aequidifferenz in den spec. Volumen, in einer Reihe von Fällen, wo Schiff zwei Salze einer Säure mit zwei äquidifferenten und analog zusammengesetzten Salzen derselben oder einer anderen Säure vergleicht; Schiff hebt hervor, dafs bei diesen Zusammenstellungen die Aequidifferenz der spec. Volume bei Verbindungen von gleicher Zusammensetzungsdifferenz defshalb mehr hervortritt, als bei den vorhergehenden Zusammenstellungen, weil man es hier mit gröfseren Differenzen zu thun hat.

Sp. Gew. u. Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Untersuchungen, welche Langberg über den Einflufs der Capillarattraction auf Aräometermessungen ausgeführt hatte, sind veröffentlicht worden (1). Fellenberg (2) beschrieb ein Aräometer zur Bestimmung solcher spec. Gewichte, welche das des reinen Wassers nur um weniges übersteigen (namentlich der spec. Gewichte von Mineralwassern). Vorrichtungen, welche die schon so oft versuchte Anwendung des Princips, dafs die Höhen, bis zu welchen sich zwei Flüssigkeiten in mit demselben luftverdünnten Raum communicirenden Röhren erheben, den spec. Gewichten derselben umgekehrt proportional sind, für die Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten practischer machen sollen, beschrieben Bertin (3) und Th. Tate (4).

(1) Pogg. Ann. CVI, 299; Phil. Mag. [4] XVIII, 118. — (2) Aus d. Schweizer. Zeitschr. f. Pharmacie 1859, Nr. 7 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 24. — (3) Instit. 1859, 104. — (4) Phil. Mag. [4] XVII, 254.

Sp. Gew. u. Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Ch. Drion (1) hat seine Untersuchungen über die Ausdehnung über ihren Siedepunkt erhitzter Flüssigkeiten, von welchen bereits im vorhergehenden Jahresberichte, S. 7 f. nach einer vorläufigen Mittheilung einige Resultate angeführt wurden, vollständiger und ausführlicher veröffentlicht. Wir verweisen bezüglich der Art, wie er die Versuche mit Chloräthyl (2), Untersalpetersäure (3) und condensirter schwefliger Säure (4) anstellte, ebenso wie bezüglich der Art der Berechnung der experimental gewonnenen Data auf die Abhandlung, und bemerken nur, dafs er sich auf die Ermittelung der scheinbaren (auch für die Ausdehnung des Glases nicht corrigirten) Ausdehnung beschränkte, da weder die Zusammendrückbarkeit der untersuchten Flüssigkeiten noch die Spannkraft ihrer Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen bekannt ist. Nach seinen Bestimmungen sind die scheinbaren Volume (𝔙) und Ausdehnungscoëfficienten für 1° (𝔇) bei den beigesetzten Temperaturen :

	C_4H_5Cl		NO_4		SO_2	
	𝔙	𝔇	𝔙	𝔇	𝔙	𝔇
0°	1,00000	0,001482	1,00000	0,001445	1,00000	0,001784
10	1,01535	0,001588	1,01480	0,001515	1,01806	0,001878
20	1,03176	0,001699	1,03029	0,001596	1,03756	0,002029
30	1,04938	0,001811	1,04673	0,001706	1,05865	0,002192
40	1,06798	0,001919	1,06442	0,001847	1,08140	0,002371
50	1,08771	0,002045	1,08367	0,002021	1,10607	0,002585
60	1,10889	0,002202	1,10484	0,002230	1,13311	0,002846
70	1,13176	0,002390	1,12828	0,002478	1,16300	0,003176
80	1,15670	0,002625	1,15440	0,002768	1,19664	0,003608
90	1,18426	0,002910	1,18365	0,003081	1,23516	0,004147
100	1,21490	0,003250	—	—	1,27958	0,004859
110	1,24927	0,003690	—	—	1,33235	0,005919
120	1,28871	0,004306	—	—	1,39797	0,007565
130	1,33540	0,005031	—	—	1,48365	0,009571

(1) Ann. ch. phys. [3] LVI, 5; die Resultate Chem. Centr. 1859, 714. — (2) Das angewendete Chloräthyl hatte das spec. Gew. 0,922 bei 0°, den Siedepunkt 11°. Bei dem Erhitzen eines sehr starken, mit Chloräthyl theilweise gefüllten und zugeschmolzenen Glasgefäfses zeigte die Flüssigkeit bei etwa 170° sich oben nicht mehr mit einer deutlichen

Drion hebt hervor, daſs nach diesen Untersuchungen die Coëfficienten der scheinbaren Ausdehnung des Chloräthyls, der Untersalpetersäure und der schwefligen Säure bei dem Erhitzen dieser Flüssigkeiten über ihren Siedepunkt sehr rasch wachsen, daſs diese Coëfficienten die Gröſse des Ausdehnungscoëfficienten der Luft schon bei Temperaturen erreichen, die noch weit entfernt von denen sind, wo die genannten Flüssigkeiten sich in begrenzten Räumen in Dampf verwandeln, und daſs bei noch höheren Temperaturen die Ausdehnung dieser Flüssigkeiten beträchtlich gröſser wird als die der Luft. Sp. Gew. u. Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Untersuchungen über das spec. Gewicht und die Ausdehnung einiger condensirten Gase — der schwefligen Säure, des Ammoniaks, des Stickoxyduls und der Kohlensäure — hat auch E. Andréeff (5) ausgeführt. Wir müssen auch hier bezüglich der Art der Anstellung der Versuche, wie die Ausdehnung der in dickwandigen cylindrischen Röhren condensirten Substanzen bestimmt, die Correction für die Verminderung der Flüssigkeit in diesen Röhren durch zunehmende Dampfbildung bei höheren Temperaturen angebracht, nach beendigten Versuchen über die Ausdehnung der Raum in jeder Röhre, welchen vorher die condensirte Flüssigkeit bei bekannter Tempera-

Fläche sondern durch eine nebelige Schichte begrenzt, und bei noch höherer Temperatur erfüllte sie den Raum ganz als Dampf. Ueber diesen Uebergang verschiedener Flüssigkeiten in Dampf beim Erhitzen in geschlossenen Räumen vgl. auch Drion's Mittheilungen im Instit. 1859, 41 f. — (3) Die Untersalpetersäure war durch Destillation von salpeters. Bleioxyd und Rectification des Destillats dargestellt. Wegen der allzu starken Färbung der Dämpfe im Innern des Apparats über 90° konnten die Bestimmungen nicht über diese Temperatur ausgedehnt werden. — (4) Der Siedepunkt der condensirten schwefeligen Säure wurde von Drion bei — 8° gefunden. Andréeff fand ihn (in der unter (5) angef. Abhandl.) bei — 10°. — (5) Ann. Ch. Pharm. CX, 1; Ann. ch. phys. [3] LVI, 317; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 535; Bull. soc. chim., séance du 25 Février 1859.

Sp. Gew. u. Ausdehnung von Flüssigkeiten.

tur erfüllt hatte, mit Wasser ausgewogen und so das spec. Gewicht der Flüssigkeit bestimmt wurde, wie auch bezüglich der von Andréeff gegebenen Interpolationsformeln auf die Abhandlung verweisen, und geben hier nur die Resultate. Andréeff fand die wahren (für die Glasausdehnung berichtigten) Volume der von ihm untersuchten Flüssigkeiten bei den beigesetzten Temperaturen (zur Vergleichung sind auch die von trockener Luft bei verschiedenen Temperaturen erfüllten Volume beigefügt) :

	SO_2	NH_3	Luft	NO	CO_2
— 10°	0,9808	0,9805	0,9634	—	0,9517
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+ 10	1,0200	1,0215	1,0366	1,0453	1,0585
20	1,0408	1,0450	1,0732	1,1202	1,1457
30	1,0625	—	1,1098	—	—
40	1,0853	—	1,1464	—	—

Die spec. Gewichte der condensirten Flüssigkeiten ergeben sich nach Andréeff's Bestimmungen für 0°, gegen das des Wassers von derselben Temperatur als Einheit :

SO_2	NH_3	NO	CO_2
1,4333	0,6362	0,9369	0,9470.

Andréeff hebt hervor, dafs auch seine Versuche für Drion's Behauptung sprechen, dafs alle Flüssigkeiten bei hinreichend weit über ihren Siedepunkten liegenden Temperaturen sich stärker als Gase ausdehnen. Er vergleicht noch seine Bestimmungen des spec. Gewichts einiger der hier untersuchten Substanzen mit denen anderer Forscher, und erörtert, dafs die spec. Volume dieser Substanzen für die Siedepunkte derselben sich aus den von ihm für den Zusammenhang zwischen Temperatur und spec. Gewicht berechneten Interpolationsformeln wohl nicht mit Sicherheit ableiten lassen.

G. Tschermak (1) hat Untersuchungen über das Volumgesetz flüssiger chemischer Verbindnugen veröffentlicht. Wir können hier, auf die unten angeführten Abhandlungen verweisend, nur den Gang und die Resultate dieser Untersuchungen im Allgemeinen angeben. — Die Vergleichung der spec. Volume verschiedener Flüssigkeiten bei Temperaturen, wo die Spannkraft der Dämpfe dieser Substanzen gleich grofs ist, namentlich für die Siedepunkte derselben, hatte gewisse Regelmäfsigkeiten ergeben, und die Ansicht, dafs die Vergleichung der spec. Volume für solche Temperaturen vorzunehmen sei, hatte ziemlich allgemein Zustimmung gefunden. Tschermak geht von dieser Ansicht ab, weil sie anzunehmen ihm nicht genügend gerechtfertigt erscheint und weil man auf diesem Wege zu keinem sicheren Resultate gelangt sei; als geradezu gegen diese Annahme sprechend hebt er später hervor, dafs das Verhältnifs der relativen (von der Gewichtseinheit erfüllten) Volume zweier Flüssigkeiten bei den Temperaturen, welchen gleiche Spannkraft der Dämpfe entspricht, je nach der verschiedenen Gröfse dieser Spannkraft ein verschiedenes sein kann (dafs mit anderen Worten solche Mengen verschiedener Flüssigkeiten, die bei den Siedepunkten derselben gleiche Volume erfüllen, bei niedrigeren Temperaturen von gleicher Spannkraft der Dämpfe ungleiche Volume erfüllen können). Tschermak ist von vornherein der Ansicht, für die Erforschung der Volumgesetze flüssiger Verbindungen seien die gewöhnlichen Gliederungen der Formeln derselben (die Ansichten über rationelle Constitution und verschiedenen Typus), weil diese Gliederungen Nichts Absolutes sondern nur gewisse Beziehungen ausdrückend sind, nicht zu berücksichtigen. Er selbst geht zunächst von der Annahme aus, es seien

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und sp. Gew. bei Flüssigkeiten.

(1) Wien. Acad. Ber. XXXV, 18; XXXVII, 525; XXXVIII, 878 und auszugsweise Ann. Ch. Pharm. CXII, 129; CXIV, 25.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und sp. Gew. bei Flüssigkeiten.

die Volume für Temperaturen zu vergleichen, die den gewöhnlichen Schmelzpunkten oder Erstarrungspunkten möglichst nahe liegen, da in diesem Falle die Temperatur für den flüssigen Zustand das Minimum erreicht. Die Vergleichung der spec. Gewichte verschiedener Verbindungen $C_aH_bO_c$ — gröfstentheils für 0° oder eine nahekommende Temperatur, selten für die Schmelzpunkte — ergiebt ihm, dafs bei Gliedern einer homologen Reihe das spec. Gewicht der höheren Glieder im Verhältnifs zu deren Moleculargewicht stets geringer ist als das der niedrigeren Glieder, dafs bei einem Mehrgehalt an Wasserstoffatomen das spec. Gewicht kleiner ist, und dafs isomere und polymere Verbindungen nahezu gleiches spec. Gewicht besitzen. Es scheint ihm hieraus mit grofser Wahrscheinlichkeit zu folgen, dafs das relative Volum ($V = \frac{1}{s}$, wenn s das spec. Gewicht bei der für die Vergleichung richtigen Temperatur bedeutet) im geraden Verhältnisse zur Anzahl der in einem Molecul enthaltenen Atome (n), im umgekehrten zu dem Moleculargewichte (m) stehe, oder dafs $V = \frac{n}{m}\,\mathfrak{C}$, wo $\mathfrak{C}$ = einer Constanten. Dieses glaubt er nun in der That bei allen flüssigen Körpern, sobald Temperatur und Beobachtungsfehler entsprechend berücksichtigt werden, bestätigt zu finden. Bei Verbindungen $C_aH_bO_c$ ist, wenn $C = 6$, $H = 1$, $O = 8$, $n = a + b + c$. Den Werth von $\mathfrak{C}$ bestimmt Tschermak aus dem relativen Volum des Wassers bei 0° = 1 zu 4,5; ähnliche und seiner Ansicht nach die zu erwartenden Grenzen der Abweichung nicht überschreitende Werthe findet er dafür aus den relativen Volumen vieler anderer Verbindungen $C_aH_bO_c$, wie diese sich aus den Bestimmungen des spec. Gewichts für 0° oder eine nahekommende Temperatur, selten für die Schmelztemperaturen, ableiten. Doch ist die Uebereinstimmung dieser Werthe von $\mathfrak{C}$, auch für die Substanzen deren spec. Gewicht für ihren

Schmelzpunkt bekannt ist, eine nur annähernde; Tschermak sucht auf, bei welchen Temperaturen sie eine vollständige, d. h. das relative Volum wirklich durch $\frac{n}{m}$ 𝕮 ausgedrückt wäre, und findet diese Temperaturen — die, wofür das von ihm als Gesetz Betrachtete in Strenge gelte — nun nicht bei den Schmelzpunkten, sondern theilweise sehr weit unter ihnen, theilweise auch über ihnen liegend. Bezüglich dessen, was Tschermak über einen Zusammenhang zwischen diesen Temperaturen, den Moleculargewichten und den Siedepunkten darzulegen sucht, müssen wir auch auf die Abhandlung verweisen. — Für Verbindungen, welche noch andere Elemente, als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, ist nach Tschermak das von ihm behauptete Gesetz, dafs für eine gewisse Temperatur, deren theoretische Bestimmung allerdings noch ferneren Forschungen überlassen bleibt, das relative Volum $V = \frac{n}{m}$ 𝕮 sei, gleichfalls gültig, nur dafs bei solchen anderen Elementen die Zahl der Atome, welche zur Bildung der Summe n beitragen, nicht = der Zahl der in das Molecul der Verbindung eingehenden chemischen Atomgewichte der Elemente sei, sondern 1 chemisches Atomgewicht eines Elementes mehrere s. g. physikalische Atome einschliefsen könne und die letzteren zur Bildung der Summe n beitragen. So sei (1), die Zahl der physikalischen Atome in H = 1, C = 6, O = 8 zu 1 angenommen, die in Cl = 35,5 zu 4,5 zu setzen, die in Br = 80 zu 5,5, in J = 127 zu 7, in S = 16 zu 2, in N = 14 zu 2, in P = 31 zu 4 u. s. w.; n beispielsweise somit für C_4H_5Cl zu 4 . 1 + 5 . 1 + 1 . 4,5 = 13,5 oder für S_2Cl zu 2 . 2 + 1 . 4,5 = 8,5 u. s. w. Tscher- Beziehungen zwischen Zusammensetzung und sp. Gew. bei Flüssigkeiten.

(1) Nach den Resultaten, wie sie Tschermak in dem letzten seiner oben angeführten Aufsätze giebt; in den vorhergehenden nahm er theilweise etwas andere Zahlen an.

mak knüpft hieran Betrachtungen in der Richtung, daſs auch die s. g. Elemente zusammengesetzte Substanzen seien. — Er vergleicht ferner die von H. Kopp bezüglich der spec. Volume aufgestellten Regelmäſsigkeiten mit den Resultaten seiner Forschung, und ist der Ansicht, daſs diese Regelmäſsigkeiten theilweise als specielle Fälle seines allgemeineren Resultates zu betrachten seien, während andere Ergebnisse des ersteren Forschers und speciell, daſs einzelne Elemente je nach ihrer Stellung innerhalb oder auſserhalb eines Radicals verschiedene spec. Volume haben sollen, Folgen der unrichtigen Annahme seien, die spec. Volume von Flüssigkeiten seien bei Temperaturen von gleicher Spannkraft der Dämpfe vergleichbar. — Schlieſslich erörtert Tschermak noch, daſs, wie gleiche Volume gasförmiger Körper gleichviel Molecule enthalten, so gleiche Volume flüssiger Körper gleichviel physikalische Atome, und bezüglich der Raumerfüllung desselben Körpers im gasförmigen und im flüssigen Zu-

Beziehungen zwischen den Raumerfüllungen der Körper im flüssigen und gasförmigen Zustand.

stande : jeder Körper nimmt im gasförmigen Zustande einen $\frac{4970}{n}$ mal gröſseren Raum ein als im flüssigen Zustande; wobei er allerdings erinnert, daſs auch diese Sätze in aller Strenge nur für gewisse Temperaturen gelten, deren theoretische Bestimmung ferneren Forschungen überlassen bleibe.

Nach Schiel (1) stehen die für die verschiedenen Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$ sich ergebenden Quotienten der Ausdehnung für den Uebergang aus dem tropfbarflüssigen in den dampfförmigen Zustand, welche man erhält durch Division des Gewichtes der Volumeinheit Dampf von der Siedetemperatur in das Gewicht der Volumeinheit Flüssigkeit von derselben Temperatur, in geradem Verhältnisse

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 141; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 649; Ann. ch. phys. [3] LVII, 350; Rép. chim. pure I, 578.

der latenten Dampfwärmen. Dieselbe Gesetzmäfsigkeit scheint sich ihm auch für die Aetherarten zu bewähren, für die Säuren $C_nH_nO_4$ sich aber an den jetzt vorliegenden Beobachtungen noch nicht nachweisen zu lassen.

H. Sainte-Claire Deville und L. Troost (1) haben Versuche über das spec. Gewicht von Dämpfen bei sehr hohen Temperaturen mitgetheilt. Diese Versuche wurden im Wesentlichen nach Dumas' Verfahren ausgeführt. Als Gefäfse dienten Ballons aus Porcellan, deren enger Hals an dem Schlusse des Versuchs durch einen kleinen Porcellanstöpsel verschlossen und dann mittelst des Knallgasgebläses zugeschmolzen wurde; das Erhitzen geschah in einem Strom der Dämpfe aus siedendem Cadmium (860°) oder siedendem Zink (1040°); für diese Temperaturen wurde das Verhältnifs der spec. Gewichte des Dampfes der zu untersuchenden Substanz und des Joddampfes ermittelt und hieraus, da das letztere bekannt ist, auf das erstere geschlossen. Für Schwefel wurde das spec. Gewicht des Dampfes bei 860° und bei 1040° = 2,2 gefunden (bei diesen Temperaturen verhalten sich also die spec. Gewichte von Schwefeldampf und Sauerstoffgas wie die Atomgewichte dieser Körper), für Selen bei 860° = 8,2, bei 1040° = 6,37 (erst über 1200 oder 1400° dürfe man hoffen, das spec. Gewicht des Selendampfes constant und der theoretisch zu erwartenden Zahl 5,44 entsprechend zu finden), für Phosphor bei 1040° = 4,5 (es berechnet sich für P = 31 und eine Condensation auf 1 Vol. zu 4,4), für Cadmium bei 1040° = 3,94 (für eine Condensation von Cd auf 2 Vol. berechnet sich 3,87), für Chlorammonium bei 1040° = 1,01 (einer Condensation

Sp. Gew. von Dämpfen.

(1) Compt. rend. XLIX, 239; Instit. 1859, 258; Rép. chim. pure I, 525; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 42; Pogg. Ann. CVIII, 641; Chem. Centr. 1859, 852. Ausführlich sind diese Untersuchungen, zusammen mit den im Jahresber. f. 1857, 11 besprochenen, in Ann. ch. phys. [3] LVIII, 257 mitgetheilt.

Sp. Gew. von Dämpfen. auf 8 Vol. entspräche 0,92), für Bromaluminium (1) bei 440° (der Temperatur des Dampfes aus siedendem Schwefel) = 18,62 (für eine Condensation auf 2 Vol. berechnet sich 18,51), für Jodaluminium gleichfalls bei 440° = 27,0 (für eine Condensation auf 2 Vol. berechnet sich 27,8). Deville und Troost heben noch hervor, dafs das bei 350° siedende Jodaluminium bei der letzteren Temperatur einen Dampf giebt, welcher sich so verhält, wie wenn er freies Aluminium in einem besonderen Zustand enthielte; er entzündet sich an der Luft bei Berührung mit einem brennenden Körper und giebt dabei Jod und Thonerde, und mit Sauerstoffgas gemischt detonirt er lebhaft bei dem Durchschlagen eines electrischen Funkens oder der Annäherung einer Flamme; Deville und Troost nehmen an, dafs bei 350° bereits ein Zerfallen des Jodaluminiums (2) stattfinde. Ferner bemerken sie, dafs der Quecksilberdampf sich anders auszudehnen scheine, wie die anderen Gase und (weit genug über den Siedepunkt erhitzten) Dämpfe, ohne indessen hierüber Specielleres mitzutheilen.

Auch Bineau hat Versuche veröffentlicht, welche er, schon vor längerer Zeit, über das spec. Gewicht einiger Dämpfe bei sehr hohen Temperaturen angestellt hat. Zunächst theilte er die bezüglich des Schwefeldampfes erhaltenen Resultate mit (3). Er befolgte im Wesentlichen

(1) Das Bromaluminium (vgl. Jahresber. f. 1857, 157) war durch Erhitzen von Aluminium in Bromdampf bis nahe zum Rothglühen dargestellt; die Verbindung bildet sich unter Entwicklung von Wärme und Licht, und condensirt sich in Form einer beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit; sie wurde durch Ueberleiten ihres Dampfes über rothglühendes Aluminium gereinigt. Das so erhaltene Bromaluminium ist farblos und krystallinisch, von 2,54 spec. Gew., noch zerfliefslicher als das Chloraluminium; es schmilzt bei 93°, erstarrt aber erst bei niedrigerer Temperatur; es siedet bei 260°. Das in entsprechender Weise dargestellte Jodaluminium, eine farblose krystallinische Masse, hat das spec. Gew. 2,63, schmilzt bei 125°, siedet bei 350° (vgl. Jahresber. f. 1857, 155). — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 58. — (3) Compt. rend. XLIX, 799;

das Mitscherlich'sche Verfahren, das Gewicht des Dampfes, welcher bei bekannter (durch Luftthermometer ermittelter) Temperatur und bei dem Barometerstand eine Glasröhre von bekannter Capacität füllte, aus dem Gewicht des nach dem Erkalten in der zugeschmolzenen Röhre oder der Spitze derselben Condensirten zu bestimmen. Er erhitzte die Glasröhre in Cylindern von Eisenblech (so dafs nur die Spitze herausragte), umgeben von Sand oder zerkleinerten Coaks oder Eisenfeile, oder für noch höhere Temperaturen versehen mit einem Thonbeschlag. Er fand das spec. Gewicht des Schwefeldampfes im Mittel aus vier, für 714 bis 743° angestellten Versuchen = 2,7, im Mittel aus fünf, für 834 bis 1162° angestellten Versuchen = 2,36, mit Deville und Troost's Resultat sehr nahe übereinstimmend. Das spec. Gewicht des Quecksilberdampfes fand Bineau für 882° = 6,7, das des Joddampfes für 684° = 8,65.

Beziehungen zwischen dem sp. Gew. von Gasen und Dämpfen und der Zusammensetzung.

Baudrimont (1) hat etwas verspätete Bemerkungen darüber veröffentlicht, welche Beziehungen zwischen den spec. Gewichten der gas- und dampfförmigen Körper und den Aequivalentgewichten derselben bestehen, wie diese Beziehungen, wenn man für beide Zahlenreihen die Einheit beim Wasserstoff sucht, sich ausdrücken und wie sich dann, bei Kenntnifs der Condensation, aus dem bekannten Aequivalentgewicht auf das spec. Gewicht und umgekehrt schliefsen läfst.

Zur Erklärung der s. g. abnormen Condensationen im Dampfzustand, wo 1 Aeq. einer Verbindung einen 6-, 8- oder 12mal so grofsen Raum erfüllen soll wie 1 Aeq. Sauerstoffgas, hatten H. Kopp, Kekulé und Cannizzaro (2) die Ansicht ausgesprochen, es könne dies darauf

Ann. Ch. Pharm. CXIV, 383. Vgl. H. Sainte-Claire Deville u. Troost's Bemerkungen in Ann. ch. phys. [3] LVIII, 299. — (1) Compt. rend. XLIX, 621; Anzeige Instit. 1859, 358. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 61; f. 1858, 12.

Beziehungen zwischen dem sp. Gew. von Gasen und Dämpfen und der Zusammensetzung.

beruhen, dafs die Dampfdichten, aus welchen sich jene Condensationen ableiten, nicht an unzersetzten Dämpfen sondern an einem Gemenge von Zersetzungsproducten bestimmt seien, die sich bei stärkerer Hitze aus den ursprünglichen Substanzen bilden und bei dem Abkühlen wieder zu ihnen zusammentreten; so zerfalle möglicherweise NH_4Cl (für welches die Dampfdichte einer Condensation auf 8 Vol. entsprechend gefunden wurde) in NH_3 (4 Vol.) und HCl (4 Vol.); NH_4S, HS (angeblich auch 8 Vol.) in NH_3 (4 Vol.) und 2 HS (4 Vol.); PCl_5 (angeblich auch 8 Vol.) in PCl_3 (4 Vol.) und 2 Cl (4 Vol.); NH_4S (angeblich 6 Vol.) in NH_3 (4 Vol.) und HS (2 Vol.); $NH_4O, NC_2H_2O_3$ (carbamins. Ammoniak; angeblich 12 Vol.) in $2 NH_3$ (8 Vol.) und $2 CO_2$ (4 Vol.). Die Möglichkeit eines derartigen Zerfallens von Verbindungen in der Wärme, welche schon früher (1) ausgesprochen und angenommen war, erschien namentlich nach den Versuchen H. Sainte-Claire Deville's (2) wahrscheinlich; dafür, dafs gerade Ammoniumhaloïdsalze in dieser Art zerfallen können, spricht, wie Kekulé hervorhob, das mit Sicherheit nachgewiesene, bei raschem Erhitzen eintretende Zerfallen des Jodteträthylammoniums zu Triäthylamin und Jodäthyl, und das Wiedervereinigen der beiden letzteren Substanzen zu der ursprünglichen Verbindung. — Bödeker (3) hat sich dagegen ausgesprochen, für die Ammoniumhaloïdsalze, das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und das Phosphorsuperchlorid die aus den beobachteten Dampfdichten folgende Condensation auf 8 Vol. als nur scheinbar zu betrachten und in dieser Weise zu erklären; er sucht vielmehr in Anwendung seiner früher (4) dargelegten Betrachtungsweise darzuthun, dafs diese Conden-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 61. — (2) Vgl. daselbst, 58. — (3) Aus den Anzeigen der Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen in Instit. 1859, 219. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 16.

sation den unzersetzten Dämpfen der genannten Substanzen nothwendig, und wie a priori vorauszusehen, zukomme. Aber dafür, daſs die beobachteten Dampfdichten für Schwefelammonium eine Condensation auf 6 und für carbamins. Ammoniak eine solche auf 12 Vol. andeuteten, nimmt Bödeker jene Annahme eines Zerfallens dieser Verbindungen in der oben angegebenen Weise zur Erklärung an. — H. Sainte-Claire Deville (1) selbst spricht sich — unter Erinnerung daran, wie eine Schreibart der Formeln, so daſs auch in der unorganischen Chemie stets die durch eine Formel ausgedrückte Quantität eines Körpers 4 Vol. Dampf entspreche, sehr gezwungen sei und andere Condensationen wohl als möglich erscheinen — dagegen aus, daſs ein Zerfallen des Chlorammoniums bei dem Verdampfen desselben anzunehmen sei; als unbedingt gegen diese Annahme sprechend betrachtet er die S. 25 f. angeführte Beobachtung, daſs der Chlorammoniumdampf noch bei 1040° eine der Condensation auf 8 Vol. entsprechende Dampfdichte hat, während bei einem Zerfallen desselben zu Chlorwasserstoff und Ammoniak auch das letztere bei dieser Temperatur weiter zu Stickstoff und Wasserstoff zerfallen und die anscheinende Dampfdichte einer Condensation auf 12 Vol. (ClH = 4 Vol.; N = 2 Vol.; 3H = 6 Vol.) entsprechen müſste. Doch glaubt auch Deville, daſs in noch höherer Temperatur der Chlorammoniumdampf zerfallen möge (2). — Dafür,

Beziehungen zwischen dem sp. Gew. von Gasen und Dämpfen und der Zusammensetzung.

(1) N. Arch. ph. nat. VI, 266. — (2) Als ein weiteres Beispiel für das Zerfallen von Verbindungen in der Hitze theilt Deville folgenden von ihm und Caron angestellten Versuch mit. Wird in eine mit geglühter Thonerde beschlagene Porcellanröhre ein Schiffchen mit reinem Chlormagnesium gebracht, die Röhre einerseits mit einem vollkommen trockenes Wasserstoffgas gebenden Apparat verbunden und andererseits an sie ein Vorstoſs und eine etwas Wasser enthaltende Röhre vorgelegt, dann die Porcellanröhre in einem sehr starke Hitze gebenden Ofen in der Art erhitzt, daſs das Chlormagnesium sich auſserhalb der stärksten Hitze befindet und nur zum Rothglühen und Verdampfen kommt, durch

dafs die abnormen Condensationen im Dampfzustand, so wie oben angegeben, durch die Annahme eines Zerfallens des Dampfes bei höherer Temperatur zu erklären seien, spricht sich A. Wurtz (1) aus, und betrachtet als dafür sprechend namentlich die von A. W. Hofmann gemachte Beobachtung, dafs die Hydrate der s. g. zweiatomigen Ammoniake, deren Dampf auch anscheinend eine Condensation auf 8 Vol. hat, in Wirklichkeit sich bei dem Verdampfen zu wasserfreien Basen und Wasser spalten (vgl. organische Basen im Bericht über organische Chemie).

Verdichtung von Gasen und Dämpfen an festen Körpern.

Untersuchungen über die Verdichtung von Dämpfen und Gasen auf der Oberfläche fester Körper mit einer Zusammenstellung der von Anderen hierüber gemachten Beobachtungen hat Quincke (2) veröffentlicht.

---

den Wasserstoffstrom aber in den heifsesten Theil der Röhre geführt wird, so sieht man, sobald dieser letztere Theil der Röhre heftig weifsglühend geworden ist, dicke Nebel von Chlormagnesium der Röhre entströmen, das vorgeschlagene Wasser beladet sich mit viel Chlorwasserstoff, und nach beendigtem Versuch ist das Innere der Röhre an der heifsesten Stelle derselben tief zerfressen und reducirtes Silicium hier ausgeschieden; Deville giebt die Erklärung, dafs in der Weifsglühhitze das Chlormagnesium zu Chlor und Magnesium zerfallen sei, letzteres aus dem Porcellan Silicium reducirt habe, das freie Chlor mit dem Wasserstoff im Innern der Röhre Chlorwasserstoff gebildet habe, und frei gebliebenes Magnesium und Chlor wieder an weniger heifsen Stellen der Röhre zu Chlormagnesium zusammengetreten seien; der Wasserstoffstrom habe seinerseits dazu beigetragen, die Einwirkung des Chlors auf das Silicium zu hindern und überhaupt das an der heifsesten Stelle der Röhre stattfindende Zerfallen etwas fortbestehen und zur Wahrnehmung kommen zu lassen. — (1) Rép. chim. pure II, 38. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 326.

Raoult (1) hat Mittheilungen darüber gemacht, daſs er die bei chemischen Vorgängen entwickelten electromotorischen Kräfte den dabei stattfindenden Wärmewirkungen nicht proportional fand, und spricht sich auf Grund davon dagegen aus, daſs beide für die wirkenden chemischen Affinitäten ein Maſs abgeben können. — Den Inhalt einer Abhandlung von A. E. Nordenskiöld (2) über die theoretische Berechnung der bei der Verbrennung flüssiger organischer Verbindungen freiwerdenden Wärme haben wir bereits im vorhergehenden Jahresberichte, S. 32 angegeben. Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen.

Theoretische Untersuchungen über das Dulong-Petit'sche Gesetz hat J. Stefan (3) veröffentlicht. Beziehungen zwischen sp. Wärme und Atomgewicht.

H. Rose (4) fand, in Ergänzung früherer Untersuchungen über die Lichterscheinung bei dem Uebergang gewisser Körper in chemisch schwieriger angreifbare Modificationen (5), daſs Gadolinit und Samarskit auch bei dem Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren, unter einem Druck von 2 bis 3 Atmosphären, die Lichterscheinung zeigen. Lichterscheinungen bei dem Uebergang von Modificationen in einander.

Wittwer (6) hat weitere Mittheilungen über sein Verfahren gemacht, die chemische Wirkung des Sonnenlichtes durch Bestimmung der Aenderung, welche Chlorwasser im Lichte durch Chlorwasserstoffbildung erleidet, zu messen (7). Chemische Wirkungen des Lichtes.

J. C. Draper (8) hat einige Angaben gemacht über das Verfahren (9), die Stärke der chemischen Wirkung

(1) Compt. rend. XLIX, 81; Instit. 1859, 230. — (2) Pogg. Ann. CIX, 184; Zeitschr. Ch. Pharm. 1860, 151. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 85. — (4) Pogg. Ann. CVIII, 36. — (5) Jahresber. f. 1858, 33. — (6) Pogg. Ann. CVI, 266. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1855, 172 ff. — (8) Phil. Mag. [4] XVIII, 91. — (9) Vgl. J. W. Draper's Vorschläge im Jahresber. f. 1857, 51.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

des Lichtes durch Bestimmung der Menge Gold zu messen, welche aus Goldchlorid durch eine mit Eisenchlorid versetzte Lösung von oxals. Eisenoxyd, nachdem eine gewisse Menge dieser Flüssigkeit während einer bestimmten Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt war, reducirt wird. — R. J. Fowler (1) hat versucht, die chemische Wirkung des Lichtes zu messen durch die Bestimmung der Menge Quecksilberchlorür, welche sich aus der Mischung der Lösungen von oxals. Ammoniak und Quecksilberchlorid im directen oder diffusen Sonnenlicht abscheidet.

Bunsen und Roscoe (2) haben ihre photochemischen Untersuchungen (3) fortgesetzt. Die diesem Berichte gesteckten Grenzen erlauben nicht, den Inhalt der neuen Abhandlung in eingehenderem Auszuge wiederzugeben, und wir können hier nur anführen, daſs die genannten Forscher zunächst ein allgemein vergleichbares und absolutes Maſs der chemischen Strahlen feststellen (sie nehmen als Normal-Lichtquelle eine in atmosphärischer Luft brennende Kohlenoxydflamme, die auf einer kreisrunden, 7^{mm} im Durchmesser haltenden Oeffnung eines Platinbrenners brennt und deren durch eine verschwindend kleine Druckdifferenz bewegter Gaszufluſs 5 Cubikcentimeter, bei 0^{0} und unter $0{,}76^{m}$ Druck gemessen, in der Secunde beträgt; als chemische Licht-Einheit nehmen sie die Lichtwirkung, welche diese Normalflamme bei 1^{m} Entfernung in der Minute auf normales Chlorknallgas in einem Insolationsgefäſse ausübt, dessen Tiefe gering genug ist um die von der Natur der Lichtbestandtheile abhängige Veränderlichkeit der Extinction vernachlässigen zu können), daſs sie ferner die chemischen Wir-

(1) Rep. 28. Br. Assoc. f. 1858, Not. and Abstr., 47. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 193; im Ausz. London R. Soc. Proceedings X, 39; Phil. Mag. [4] XIX, 61; N. Arch. ph. nat. VII, 71. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 35 ff.

kungen der atmosphärischen Lichtzerstreuung und dann die des directen Sonnenlichtes untersuchen, die Sonne in ihren photochemischen Wirkungen mit einer irdischen Lichtquelle vergleichen und die chemischen Wirkungen der einzelnen Bestandtheile des Sonnenlichtes untersuchen.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Niepce de Saint-Victor (1) bemerkt bezüglich der Wirkungen, welche ein den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesenes mit Weinsäure getränktes Papier im Dunkeln auf lichtempfindliche Substanzen ausübt (2), dieselben können nicht Wärmewirkungen sein (3), da sie auch bei 0° stattfinden. Einige Bemerkungen darüber, dafs die Wärme ähnliche Wirkungen hervorbringen könne wie Niepce's insolirte Substanzen, hat Gaultier de Claubry (4) mitgetheilt, und P. Thénard (5) darüber, dafs Papier der Einwirkung ozonisirter Luft ausgesetzt sich gegen gewisse Substanzen ähnlich verhalte wie insolirtes, und die von Niepce als Insolationsphänomene betrachteten Erscheinungen chemische Vorgänge seien, für welche das Licht nur als intermediäres Agens wirke; der letzteren Ansicht, und dafs bei diesen s. g. Insolationsphänomenen Ozon mitwirkend sei, sind auch Bouilhon und Sauvage (6). Niepce hat noch Mittheilungen gemacht (7) über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine organische Substanz enthaltende Lösung von salpeters. Uranoxyd, dafs diese Flüssigkeit bei der Insolation das Vermögen gewinnt, Gold- und Silbersalze zu reduciren, und dieses Vermögen bei länger dauernder Insolation erst zu- und dann wieder abnimmt. Gemeinschaftlich mit Corvisart (8) hat er Angaben darüber veröffentlicht,

(1) Compt. rend. XLVIII, 741; Dingl. pol. J. CLII, 455. — (2) Jahresber. f. 1858, 19. — (3) Wie z. B. Crookes' Versuche angedeutet hatten; vgl. Rép. chim. appliquée I, 285. — (4) Compt. rend. XLVIII, 811. — (5) Instit. 1859, 144. — (6) Rép. chim. appliquée I, 286. — (7) Compt. rend. XLIX, 815; Dingl. pol. J. CLV, 456. — (8) Compt. rend. XLIX, 368; Instit. 1859, 287; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 112; Dingl. pol. J. CLVI, 38.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

dafs unter dem Einflusse des Sonnenlichtes Stärkmehl in wässeriger Lösung zu Dextrin und Zucker umgewandelt werde, und welche Salze diese Umwandlung beschränken oder begünstigen; ferner, dafs eine gemischte Lösung von Oxalsäure und salpeters. Uranoxyd, nach vorgängigem Erhitzen zum Sieden und Wiedererkalten, bei der Einwirkung des Lichtes rasch unter Kohlenoxydentwickelung zersetzt wird. — Nach G. Wilson (1) werden mit Pflanzenfarben gefärbte, ganz trockene Substanzen in ganz trockenem Chlorgas im Dunkeln nur äufserst langsam, im Lichte viel rascher entfärbt, während bei Anwesenheit von Feuchtigkeit die Entfärbung sofort eintritt. Er erörtert ferner noch die Mitwirkung des Wassers bei der Wirkung von Säuren auf Pflanzenfarben; ganz wasserfreies Chlorwasserstoffgas röthete blaues Lackmuspapier nicht sofort, wohl aber nach einiger Zeit, und dann verkohlte das Papier; Wilson ist der Ansicht, das für die Röthung nöthige Wasser sei erst durch Zersetzung der Papiersubstanz oder des Farbstoffs gebildet worden (2).

Chemische Wirkungen der Electricität.

Nach der Angabe von Morren (3) wird in einer Mischung von Wasserstoffgas und Stickgas, in welcher die Funken einer Ruhmkorff'schen Inductions-Electrisirmaschine zwischen zwei Platinspitzen überspringen, Ammoniak gebildet. Bei Anwendung von Kohlespitzen, zwischen welchen die Funken in Wasserstoffgas überspringen, bilde sich ein Kohlenwasserstoff, und in entsprechender Weise lasse sich die directe Bildung von Cyan ermöglichen. — Ueber die chemische Wirkung des Induc-

(1) Rép. chim. appliquée I, 465. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 327. — (3) Compt. rend. XLVIII, 342.

tionsfunkens hat auch Perrot (1) Mittheilungen gemacht. Er findet die zersetzende Wirkung dieses Funkens (2) wachsend mit der Länge desselben. Ebenso wächst auch mit der Länge des Funkens die Menge von Stickstoff und Sauerstoff, die sich unter seinem Einflufs chemisch verbinden (3); Perrot erhielt bis zu 0,1 Grm. Salpetersäure in der Stunde, indem er durch eine Capillarröhre atmosphärische Luft in einen erweiterten Raum treten liefs, in welchem die Funken übersprangen, und die entstandenen salpetrigen Producte sofort in Kalilauge leitete. Ammoniak scheine sich in einer Mischung von Stickgas und Wasserstoffgas nur in kleinerer Menge zu bilden.

H. Buff (4) hat Untersuchungen über die Electrolyse höherer Verbindungsstufen veröffentlicht. Er bespricht zuerst die bei der Electrolyse gelöster Verbindungen, namentlich der der wässerigen s. g. Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalze, eintretenden Erscheinungen, und dafs sie alle sich einfach erklären durch die Annahme, es wandere der in solchen Säuren oder Salzen enthaltene vertretbare Wasserstoff oder das Metall allein nach dem negativen Pole, nach dem positiven Pole aber das mit diesem Wasserstoff oder Metall in der Säure (dem s. g. Säurehydrat) oder dem Salze Verbundene wie eine sich als Radical verhaltende Atomgruppe (5). Er wendet sich dann zu den electrolytischen Zersetzungen höherer (nicht nach gleichen Aequivalenten der beiden Bestandtheile zusammengesetzter) Verbindungen, welche man früher als unzersetzbar durch den electrischen Strom oder als nur durch secundäre chemische Einwirkungen desselben zersetzt werdend betrachtet hatte. Er erörtert, dafs die Jodsäure, Electrolyse.

(1) Compt. rend. XLIX, 204; Instit. 1859, 255; N. Arch. ph. nat. VI, 66. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 69, 394 f. — (3) Vgl. daselbst, 102 f. — (4) Ann. Ch. Pharm. CX, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 686; Anzeige der Resultate Phil. Mag. [4] XVII, 394. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1857, 53; f. 1858, 24 ff.

Electrolyse. für welche in wässeriger Lösung Magnus eine durch secundäre Einwirkungen nicht erklärbare, directe Zerlegung in 1 At. Jod und 5 At. Sauerstoff gefunden zu haben glaubte, sich wie andere Sauerstoffsäuren in wässeriger Lösung verhält und zu H und JO_6 zerlegt wird, und dafs die von Magnus beobachtete Jodausscheidung auf der reducirenden Wirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustande beruht; er bemerkt noch, dafs Chlorsäure unter ähnlichen Umständen zuerst zu unterchloriger Säure, diese dann selbst zu freiem Chlor reducirt wird. Buff spricht als allgemein gültiges Gesetz aus, dafs höhere Verbindungsstufen, in so weit sie als Atomgruppen, bekleidet mit der Eigenschaft einfacher Atome, Bestandtheile eines Electrolyten bilden, nicht zugleich selbst der directen Zersetzung durch den Strom unterworfen sein können; aber er betrachtet die Annahme als nicht mehr haltbar, dafs höhere Verbindungsstufen überhaupt nicht Electrolyte sein könnten. Als Belege hierfür theilt er Folgendes mit. Kupferchlorür leitet im geschmolzenen Zustande die Electricität ziemlich gut und wird dabei unter Ausscheidung von Kupfer, das sich in feinen glänzenden Blättchen von dem negativen Pole gegen den positiven hin ausbreitet, zersetzt, und zwar durch 1 Aeq. Electricität (die aus schwefels. Kupfer 1 Aeq. Kupfer ausscheidende Electricitätsmenge) zu 2 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Chlor. Eine entsprechende Zersetzung, durch 1 Aeq. Electricität zu 2 Aeq. Metall und 1 Aeq. Sauerstoff, zeigte das Quecksilberoxydul bei der Electrolyse der concentrirten Lösung des anderthalb-basischen salpeters. Salzes. Quecksilberchlorid wird in heifs concentrirter wässeriger wie auch in alkoholischer Lösung durch 1 Aeq. Electricität zu 1 Aeq. Quecksilber (etwas Chlorür war diesem beigemengt) und 1 Aeq. Chlor zersetzt. Zinnchlorid ist im wasserfreien Zustande ein Nichtleiter der Electricität. Geschmolzenes Chloraluminium ist ein guter Leiter und wird zu Chlor und Aluminium zerlegt, welches letztere sich um den

negativen Pol als ziemlich lockere, pulverige Masse sammelt, die erst durch Streichen oder Hämmern metallisches Ansehen bekommt und, obgleich reines Aluminium, sich durch Feuchtigkeit und in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Wie das Chloraluminium hält nun auch Buff das Eisenchlorid directer electrolytischer Zersetzung für fähig, und seiner früheren Ansicht (1) entgegen betrachtet er nun die bei der Electrolyse concentrirter Lösungen des Eisenchlorids am negativen Pole stattfindende Bildung von Chlorür als wenigstens theilweise auf Rechnung directer Zersetzung kommend. Chlorantimon scheint, wenn ganz frei von Salzsäure, den electrischen Strom nicht zu leiten; in der salzs. Lösung scheint es einer directen Zersetzung durch den Strom fähig zu sein. Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid leiten selbst bis zum Sieden erhitzt den Strom nicht; wahrscheinlich ist auch das Chlorarsen, wenn ganz wasserfrei, ein Nichtleiter. Molybdänsäure leitet im starren Zustande die Electricität nicht, aber geschmolzen leitet sie sie sehr gut unter Zersetzung zu Sauerstoff und Molybdänoxyd, welches sich mit der überschüssigen Molybdänsäure zu molybdäns. Molybdänoxyd verbindet (letztere Verbindung, wohl $MoO_2 + 2 MoO_3$, sondert sich in krystallinischen Blättchen aus, welche in der geschmolzenen Masse allmälig eine gut leitende Verbindung zwischen den beiden Polen herstellen). Vanadinsäure verhält sich der Molybdänsäure ähnlich, aber das bei der Electrolyse der geschmolzenen Säure sich Abscheidende, welches nach Beseitigung der überschüssigen Säure durch Kochen mit Aetznatronlauge in Form eines aus glänzenden, dunkelstahlfarbenen Krystallen bestehenden schweren Pulvers zurückbleibt, scheint das Vanadinoxyd VO_2 selbst zu sein. Bei Luftabschlufs geschmolzene wasserfreie Chromsäure leitet den Strom und wird wahrschein- Electrolyse.

(1) Jahresber. f. 1856, 242.

Electrolyse. lich zu Chromoxyd und Sauerstoff zersetzt, welche Zersetzung sich indessen nicht getrennt von der durch die Wärme allein bewirkten mit Sicherheit nachweisen läfst. Geschmolzenes saures chroms. Kali wird durch den Strom zersetzt, und zwar nach Buff in der Art, dafs die zersetzende Kraft des Stromes sich auf die beiden in der geschmolzenen Substanz enthaltenen Electrolyte, einfach-chroms. Kali und Chromsäure, vertheilt, das erstere zu CrO_4 und K und die letztere zu O_3 und Cr_2O_3 zerlegend, und die Summe dieser beiden Stromwirkungen genau gleich ist der Wirkung des chemischen Aequivalentes der in Thätigkeit gesetzten Electricität (bei der Electrolyse des geschmolzenen sauren chroms. Kali's tritt starke Sauerstoffentwickelung fast ausschliefslich an dem positiven Pole auf; der negative Pol überzieht sich mit einer zusammenhängenden festen Kruste von grünem Chromoxyd, welchem einfach-chroms. Kali und Aetzkali beigemengt sind; die den positiven Pol umgebende Masse enthält auch Chromoxyd, in Folge secundärer Bildung desselben, eingemengt). — Die hier angeführten Thatsachen betrachtet Buff als den Satz, dafs der electrische Strom aus verschiedenen gleichzeitig durchwanderten Electrolyten chemisch-proportionale Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile absondert, in der Art erweiternd, dafs das electrolytische Gesetz nun ausgedrückt werden kann : die näheren oder durch den electrischen Strom unmittelbar trennbaren Bestandtheile eines Electrolyts sind je zu zwei oder binär gruppirt; das Gewichtsverhältnifs dieser beiden Bestandtheile ist das ihrer Atomgewichte oder auch von Vielfachen ihrer Atome; wenn derselbe electrische Strom durch mehrere Electrolyte nach einander geleitet wird, so findet man, dafs die in diesen verschiedenen Flüssigkeiten gleichzeitig in gleicher Richtung nach den Electroden geführten Bestandtheile im Gewichtsverhältnisse ihrer Atome oder auch von Vielfachen der Atome stehen. Es bleibt nach ihm die frühere Anschauungsweise darin unverändert :

die an verschiedenen Electrolyten an gleich gerichteten Electroden primär ausgefällten Massen, wenn sie während des Ausscheidungsprocesses unter dem Einflusse desselben Stromes standen, waren die Träger gleicher Electricitätsmengen. — Schliefslich erörtert Buff noch, dafs manche chemische Verbindungen, welche im flüssigen Zustande durch den Strom zersetzt werden, im festen Zustande selbst bei gewöhnlicher Temperatur etwas und bei dem Erwärmen, unterhalb ihres Schmelzpunkts, noch erheblicher den Strom leiten können (so z. B. Kupferchlorür, saures chroms. Kali, Bleioxyd, Chlorblei); aber auch für solche zusammengesetzte Körper, welche im festen Zustande die Electricität leiten, fand er, dafs sie im flüssigen Zustande dieselbe nicht leiten können, ohne zersetzt zu werden. Electrolyse.

Ueber die Electrolyse einiger höherer Verbindungsstufen und über das Wesen der Electrolyse im Allgemeinen hat auch Hittorf Beobachtungen und Erörterungen in den Fortsetzungen seiner Untersuchungen über die Wanderungen der Jonen während der Electrolyse (1) mitgetheilt, auf welche wir hier verweisen müssen.

In dem vorhergehenden Jahresberichte, S. 36 ff. wurden Untersuchungen besprochen, welche H. Schiff über die Berechnung des spec. Gewichtes in Lösung befindlicher Substanzen und, als Grundlage dieser Berechnung, über das spec. Gewicht von Lösungen veröffentlicht hatte. Weiteres, mit diesem Gegenstande Zusammenhängendes hat Schiff 1859 mitgetheilt, und zugleich mit Diesem besprechen wir auch einige 1860 veröffentlichte, denselben Gegenstand betreffende Aufsätze. Berechnung des sp. Gew. in Lösung befindlicher Substanzen.

(1) Pogg. Ann. CVI, 337, 513; vgl. Jahresber. f. 1858, 27.

Berechnung des sp. Gew. in Lösung befindlicher Substanzen.

Wir haben im vorhergehenden Jahresberichte die Art, wie Schiff die Berechnung des spec. Gewichts gelöster Substanzen für den Zustand, in welchem sie gelöst sind (den flüssigen), versucht, angegeben : eine empirisch als paſslich erkannte Interpolationsformel aufzustellen, welche den Zusammenhang zwischen dem spec. Gewicht von Lösungen und deren Procentgehalt P an gelöster Substanz ausdrücke, und mittelst dieser Formel das spec. Gewicht für $P = 100$, d. i. für die gelöste Substanz selbst als 100 procentige Lösung betrachtet, zu berechnen. Wir haben damals bezüglich der von Schiff aufgestellten Formeln und der Schluſsfolgerungen auf das spec. Gewicht der gelösten Substanzen, welchen theilweise sehr weit gegriffene Extrapolation zu Grunde lag, auf die Abhandlungen verwiesen, und nur die experimentalen Bestimmungen des spec. Gewichts von Lösungen aufgenommen. Dasselbe thun wir hier für eine weitere Abhandlung Schiff's (1) über denselben Gegenstand, in welcher Derselbe auch für das spec. Gewicht der schon früher untersuchten Salzlösungen theilweise neue Formeln giebt, welche die Beobachtungen ebensogut ausdrücken wie die früheren, aber das spec. Gew. des gelösten Salzes wesentlich von dem früheren Resultate verschieden, und nach Schiff's Ansicht wahrscheinlich richtiger, sich berechnen lassen. Wir geben wieder in dem Folgenden an, welche spec. Gewichte (D) für die wässerigen Lösungen vom angegebenen Procentgehalte (P) an Salz oder Säure von der überstehenden Zusammensetzung bei der jedesmal bemerkten Versuchstemperatur gefunden wurden.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 183.

$NaO, S_2O_2 + 5 HO$ 19°		$MgO, KO, 2SO_3+6HO$ 15°		$K_2FeCy_3 + 3 HO$ 15°		$K_3Fe_2Cy_6$ 13°	
P	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*
56,88	1,3434	21,09	1,1467	19,1	1,1211	27,5	1,1630
37,92	1,2170	14,06	1,0954	12,8	1,0786	18,33	1,1026
25,28	1,1396	9,38	1,0620	8,5	1,0512	12,2	1,0668
18,96	1,1030	7,03	1,0464	6,4	1,0380	9,2	1,0492
12,64	1,0674	4,69	1,0303	4,25	1,0243	6,1	1,0320
6,32	1,0338	2,35	1,0150	2,12	1,0121	3,06	1,0158

Berechnung des sp. Gew. in Lösung befindlicher Substanzen.

$2NaO, HO, AsO_5 + 24HO$ 14°		$NaO, AsO_5 + 24 HO$ 17°		$3 NaO, PO_5 + 24 HO$ 15°	
P	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*
35,9	1,1722	21,10	1,1186	22,03	1,1035
23,9	1,1102	16,88	1,0938	17,60	1,0812
16,0	1,0714	10,55	1,0577	11,00	1,0495
12,0	1,0525	8,44	1,0460	8,80	1,0393
8,0	1,0344	4,22	1,0226	4,40	1,0193
4,0	1,0169				

$PO_5, 3 HO$ 15°		$AsO_5, 3 HO$ 15°		Weinsäure $C_8H_4O_{10}, 2 HO$ 15°		Citronsäure $C_{12}H_5O_{11}, 3HO+2HO$ 12°	
P	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*
54	1,3840	67,4	1,7346	33	1,1654	36	1,1540
36	1,2338	45,0	1,3973	22	1,1062	24	1,0979
24	1,1463	30,0	1,2350	14,66	1,0690	16	1,0634
18	1,1065	22,5	1,1666	11	1,0511	12	1,0470
12	1,0688	15,0	1,1052	7,33	1,0337	8	1,0306
6	1,0333	7,5	1,0495	3,67	1,0167	4	1,0150

Schiff bestimmte auch für den starren Zustand das spec. Gewicht des krystallisirten unterschwefligs. Natrons = 1,734, der krystallisirten Weinsäure = 1,764 (in einer gesättigten Lösung in 80procentigem Weingeist; 100 Th. solchen Weingeists lösen bei 15° 49 Th. Weinsäure; die Lösung hat das sp. Gew. 0,999), der krystallisirten Citronsäure = 1,542 (in Terpentinöl; 100 Th. 80procentigen Weingeists lösen bei 15° 87 Th. kryst. Citronsäure; die fast syrupdicke Lösung hat das sp. Gew. 1,059), des krystallisirten Ferrocyankaliums = 1,860, des Ferridcyankaliums = 1,849, ferner für den flüssigen Zustand des Hydrats der gewöhnlichen Phosphorsäure, PO_5, 3 HO, = 1,88.

Bezüglich der spec. Gewichte, welche Schiff für die in Lösung befindlichen Substanzen berechnet, theilen wir hier nur die Resultate mit, welche sich mit directen Bestimmungen vergleichen lassen, und deren wir nicht

schon früher (1) erwähnten. Er berechnet das spec. Gew. für den gelösten Zustand für PO_5, 3HO zu 1,886 (er fand für das flüssige Säurehydrat 1,88), für NaO, S_2O_2 + 5HO zu 1,666 (nach Kopp's Bestimmungen (2) ist das des geschmolzenen Salzes = 1,64); früher (3) schon berechnete er es für 2NaO, HO, PO_5 + 24HO zu 1,450 (nach Kopp 1,444), für CaCl + 6HO zu 1,490 (nach Kopp 1,442). Wir verweisen bezüglich der für andere Substanzen gefundenen Werthe, der Schlufsfolgerungen, welche Schiff hinsichtlich der Volumänderungen beim Schmelzen an diese Bestimmungen knüpft, und der Vergleichungen von spec. Volumen, wie sie sich aus den so ermittelten spec. Gewichten für den flüssigen Zustand ergeben, auf die Abhandlung.

Sp. Gew. u. Ausdehnung von Lösungen.

Schiff hat in dieser Abhandlung auch für die hier untersuchten Substanzen durch Interpolation seiner Versuchsresultate vollständigere Tabellen des spec. Gew. der verschieden concentrirten Lösungen gegeben, wie er diefs für die früher untersuchten Salze schon vorher (4) gethan hat. — Er hat ferner die Volumänderung bei der Lösung von Salzen zum Gegenstand besonderer Betrachtungen (5) gemacht, auf welche wir, da allgemeiner gültige Resultate sich nicht ergaben, verweisen und nur bemerken, dafs auch er fand, bei der Lösung von Salzen in Wasser und bei der Verdünnung wässeriger Lösungen trete in den bei Weitem häufigsten Fällen eine Contraction ein (eine Ausdehnung namentlich bei dem Lösen des Chlorammoniums).

G. Th. Gerlach (6) hat Untersuchungen veröffentlicht über das spec. Gew. von Salzlösungen, die Ausdehnung derselben durch die Wärme und die Volumänderungen,

(1) Jahresber. f. 1858, 37. — (2) Jahresber. f. 1855, 45. — (3) In der im Jahresber. f. 1858, 37 besprochenen Abhandl. — (4) Ann. Ch. Pharm. CX, 67. — (5) Ann. Ch. Pharm. CIX, 325; CXIII, 349. — (6) Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden; Freiberg 1859.

welche beim Verdünnen wässeriger Salzlösungen sowie beim Lösen der Salze in Wasser stattfinden. Wir geben hier zunächst die von ihm experimental bestimmten spec. Gew. (*S*) der Lösungen, welche in 100 Th. *p* pC. des angegebenen Salzes (und zwar stets des wasserfreien Salzes) oder einer organischen Säure (und zwar der krystallisirten) enthalten; diese spec. Gewichte wurden für 15° bestimmt, gegen das des Wassers von derselben Temperatur als Einheit. Die letzte Angabe, ausgenommen für Chloraluminium, gilt für bei 15° gesättigte Lösung; der für solche Lösung angegebene Procentgehalt ist nicht direct gefunden, sondern aus den Beziehungen zwischen Procentgehalt und spec. Gew. bei den verdünnteren Lösungen abgeleitet. Sp. Gew. u. Ausdehnung von Lösungen.

NaCl	*p* :	5	10	15	20	25	26,395				
	S :	1,0362	1,0734	1,1115	1,1511	1,1923	1,2043				
KCl	*p* :	5	10	15	20	24,9					
	S :	1,0325	1,0658	1,1004	1,1361	1,1723					
LiCl	*p* :	10	20	30	40	43,2					
	S :	1,0580	1,1172	1,1819	1,2557	1,2827					
NH_4Cl	*p* :	5	10	15	20	25	26,297				
	S :	1,0158	1,0308	1,0452	1,0593	1,0730	1,0766				
MgCl	*p* :	5	10	15	20	25	30	35,008			
	S :	1,0422	1,0859	1,1311	1,1780	1,2274	1,2794	1,3341			
CaCl	*p* :	5	10	15	20	25	30	35	40,66		
	S :	1,0426	1,0870	1,1336	1,1822	1,2337	1,2879	1,3443	1,4110		
BaCl	*p* :	5	10	15	20	25	25,97				
	S :	1,0458	1,0951	1,1485	1,2061	1,2702	1,2827				
SrCl	*p* :	5	10	15	20	25	30	33,378			
	S :	1,0453	1,0929	1,1439	1,1989	1,2581	1,3220	1,3685			
Al_2Cl_3	*p* :	3,83	7,66	11,49	15,32	19,15	22,98	26,81	30,64	34,47	38,30
	S :	1,0275	1,0555	1,0848	1,1150	1,1465	1,1789	1,2128	1,2481	1,2851	1,3241
NaO, CO_2	*p* :	2	4	6	8	10	12	14	14,354		
	S :	1,0210	1,0420	1,0631	1,0843	1,1057	1,1274	1,1495	1,1535		
KO, CO_2	*p* :	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
	S :	1,0457	1,0928	1,1418	1,1929	1,2458	1,3011	1,3589	1,4187	1,4804	1,5441

Die gesättigte Lösung hat bei einem Gehalt an 52,024 pC. das spec. Gew. 1,5708.

NaO, SO_3	*p* :	2	4	6	8	10	11,952
	S :	1,0182	1,0365	1,0550	1,0738	1,0928	1,1117
KO, SO_3	*p* :	1	3	5	7	9	9,92
	S :	1,0082	1,0245	1,0411	1,0579	1,0750	1,0831
MgO, SO_3	*p* :	5	10	15	20	25	25,248
	S :	1,0515	1,1058	1,1622	1,2221	1,2848	1,2880
KO, NO_5	*p* :	5	10	15	20	21,074	
	S :	1,0321	1,0652	1,0998	1,1360	1,1442	

Krystallisirte Weinsäure :

p :	10	20	30	40	50	57,9	
S :	1,0469	1,0969	1,1505	1,2079	1,2696	1,3220	

Krystallisirte Citronsäure :

p :	10	20	30	40	50	60	66,1
S :	1,0392	1,0805	1,1244	1,1709	1,2204	1,2738	1,3076

Sp. Gew. u. Ausdehnung von Lösungen.

Bezüglich der Tabellen, welche Gerlach hiernach für die spec. Gewichte der Lösungen dieser Substanzen entworfen hat, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Was Gerlach's Versuche zur Ermittelung der Gesetzmäfsigkeiten betrifft, welche der Aenderung des Volumens beim Verdünnen von Lösungen und beim Lösen der Salze in Wasser zu Grunde liegen, so können wir hier nur im Allgemeinen Umfang und Richtung dieser Versuche angeben. Gerlach erörtert ausführlich die Volumveränderungen, welche die von ihm untersuchten Lösungen, ferner auch von Anderen untersuchte Salzlösungen, wässerige Säuren u. a. bei dem Verdünnen erleiden. Er erinnert, dafs die bei dem Verdünnen mancher Salzlösungen frei werdende Wärmemenge nicht als Maafsstab der Verdichtung betrachtet werden kann. Die Versuche, die Gröfse der Volumänderung bei der Verdünnung zu der Gröfse der Differenz der spec. Gewichte der zu mischenden Flüssigkeiten in Beziehung zu setzen, ergaben keine allgemeingültigen Resultate; bei gleich starkem Verdünnen analoger Salzlösungen von gleich grofsem spec. Gewichte scheint nach Gerlach diejenige Lösung die gröfsere Verdichtung zu erleiden, deren gelöster Bestandtheil das kleinere Aequivalentgewicht hat. Gerlach tritt weiter der Ansicht bei, dafs die Volumänderungen bei der Lösung oder Verdünnung nicht auf der Bildung chemischer Verbindungen nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen beruhen. Der von Kremers für diese Volumänderungen versuchten Betrachtungsweise sich anschliefsend findet er, dafs bei dem Verdünnen analoger Lösungen von gleich grofsem spec. Gew. die gröfsere Volumverminderung bei derjenigen Lösung eintritt, welcher der gröfsere Concentrationsgrad

(dieser bezogen auf die Menge des gelösten Körpers nach Aequivalenten) entspricht. Gerlach erörtert noch die bei der Lösung wasserfreier Salze und bei der Lösung krystallwasserhaltiger Salze eintretenden Volumveränderungen, und glaubt als Resultate der von ihm angestellten Betrachtungen die Sätze aussprechen zu können : die Atome der Salze haben das gröfste Volumen im wasserfreien Zustande; sie verringern ihr Volumen sobald sie chemisch Krystallwasser binden, und sie haben das kleinste Volumen wenn sie sich in Lösung befinden (1).

Sp. Gew. u. Ausdehnung von Lösungen.

(1) Vgl. H. Schiff's Besprechung von Gerlach's Resultaten in Ann. Ch. Pharm. CXIII, 353. In etwas anderer Weise hat Ch. Tissier (Instit. 1859, 158) die Frage über die Volumänderungen bei der Bildung von Salzlösungen in Betracht gezogen. Er hat untersucht, welche Aenderungen des spec. Gewichtes und des Volums bei dem Mischen von wässerigen Säuren, Alkalien und Salzen vor sich gehen. Wir verweisen bezüglich der von ihm mitgetheilten Zahlenresultate auf die Abhandlung und geben nur die allgemeineren Ergebnisse. Bei der Mischung von zwei Flüssigkeiten von gröfserem spec. Gewicht als das des Wassers tritt, wenn dabei Wasser aus chemischer Verbindung nach bestimmten Proportionen ausgeschieden wird und in den Zustand von Lösungswasser übergeht, Volumvergröfserung ein (so bei der Vereinigung von Säurehydraten mit den Hydraten von Basen), und umgekehrt Volumverminderung bei der Mischung solcher Flüssigkeiten dann, wenn dabei Wasser nach bestimmten Proportionen gebunden wird (so bei der Umwandlung des Rohrzuckers durch Säuren). Tissier knüpft an dieses Resultat noch die Folgerungen : dafs die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung einer wässerigen Säure auf ein wässeriges Alkali nicht auf einer Verdichtung der Molecule beruhen könne, sofern im Gegentheil hierbei Volumvergröfserung statt habe; dafs hier ein Mittel gegeben sei zur Erkenntnifs, ob bei der Mischung der Flüssigkeiten sich ein wasserfreies oder ein Constitutionswasser enthaltendes Salz bilde, sofern im ersteren Falle (z. B. bei der Mischung von Salzsäure und Natron) eine beträchtliche, im zweiten Falle (z. B. bei der Mischung von Phosphorsäure und Natron, so dafs gewöhnliches oder saures phosphors. Natron entsteht) keine oder eine nur unerhebliche Volumvergröfserung statt habe; dafs die bei der Mischung einer Wasserstoffsäure mit Alkali in wässeriger Lösung eintretende beträchtliche Volumvergröfserung anzeige, es sei in der Flüssigkeit wirklich ein Haloïdsalz und nicht wasserstoffs. Alkali enthalten; dafs die bei der Mischung einer

Sp. Gew. u. Ausdehnung von Lösungen.

Gerlach hat ferner die Ausdehnung der Lösungen von Salzen u. a. durch die Wärme bestimmt. Er bediente sich dazu thermometerartiger Apparate, in deren Reservoir die Lösung durch eine mit eingeschliffenem Stöpsel verschliefsbare Oeffnung gefüllt werden konnte, und wo theilweise die Ausdehnung des Glases durch in dem Apparat enthaltenes Quecksilber compensirt war; die Genauigkeit der nach dem angewendeten Verfahren zu erhaltenden Resultate prüfte er durch Bestimmung der Ausdehnung des Wassers, welche er mit dem, was in sichererer Weise darüber festgestellt ist, nahe übereinstimmend fand. Wir geben aus den Tabellen, welche Gerlach nach seinen Versuchen berechnet hat, folgenden Auszug; das Volum einer Lösung, die in 100 Th. die überstehende Menge wasserfreies Salz (oder krystallisirte Säure, oder Rohrzucker) enthält, ist, bei $0^0 = 1$ gesetzt, bei den angegebenen

wässerigen Säure mit der Lösung eines Neutralsalzes statthabende Volumveränderung anzeige, es theile sich bis zu einem gewissen Grade die Basis zwischen die bisher mit ihr verbundene und die neu zugesetzte Säure; dafs hingegen, da bei der Mischung zweier Neutralsalze (z. B. von schwefels. Thonerde und Chlorkalium) keine Volumänderung eintrete, sich keineswegs hierbei, wie es Berthollet annahm, vier Salze bilden; dafs endlich die Fixirung oder Eliminirung von Wasser bei organisch-chemischen Vorgängen (z. B. die Fixirung von Wasser bei der Umwandlung des Rohrzuckers) sich auf diese Art sehr bestimmt nachweisen lasse. In einer späteren Abhandlung (Compt. rend. L, 494; Instit. 1860, 78; J. pharm. [3] XXXVII, 285) über die Volumänderung bei der Lösung bereits fertig gebildeter Salze in Wasser entwickelt Tissier die Ansicht, die hierbei stattfindende Contraction sei lediglich auf Rechnung des Uebergangs des Salzes aus dem festen in den flüssigen Zustand zu setzen, und diese Volumverminderung der bei dem Schmelzen von Eis statthabenden ganz entsprechend; Tissier geht hierbei von der Ansicht aus, bei der Mischung einer concentrirten Salzlösung mit noch mehr Wasser finde keine bemerkbare Contraction mehr statt, und er erinnert selbst, dafs nach seiner Auffassung die Verflüssigung eines Salzes durch Lösen gerade von der entgegengesetzten Volumänderung begleitet sei, als sie für die Verflüssigung durch Schmelzen nachgewiesen ist.

Temperaturen durch die beigesetzte Zahl ausgedrückt; die letzte Angabe des Volums gilt immer für den (in Klammern beigesetzten) Siedepunkt der Lösung. Sp. Gew. u. Ausdehnung von Lösungen.

	NaCl			KCl		LiCl			
	5	15	25	10	20	10	20	30	40
10°	1,0014	1,0030	1,0037	1,0019	1,0033	1,0011	1,0020	1,0023	1,0028
20	1,0037	1,0065	1,0079	1,0047	1,0072	1,0033	1,0045	1,0050	1,0058
30	1,0069	1,0103	1,0123	1,0081	1,0113	1,0061	1,0072	1,0079	1,0088
40	1,0106	1,0148	1,0170	1,0120	1,0155	1,0092	1,0105	1,0110	1,0120
50	1,0150	1,0196	1,0219	1,0166	1,0201	1,0132	1,0140	1,0142	1,0150
60	1,0201	1,0249	1,0271	1,0217	1,0251	1,0176	1,0178	1,0174	1,0181
70	1,0261	1,0304	1,0323	1,0272	1,0304	1,0223	1,0216	1,0207	1,0213
80	1,0323	1,0360	1,0377	1,0328	1,0360	1,0272	1,0254	1,0240	1,0245
90	1,0388	1,0418	1,0431	1,0387	1,0414	1,0325	1,0294	1,0274	1,0278
100	1,0452	1,0476	1,0486	1,0448	1,0470	1,0378	1,0335	1,0308	1,0310
	1,0459	1,0495	1,0529	1,0455	1,0488	1,0390	1,0372	1,0374	1,0425
	(100°,9)	(103°,3)	(107°,6)	(101°,1)	(103°,4)	(102°,3)	(109°,2)	(119°,9)	(135°,6)

	NH_4Cl		MgCl			CaCl			
	10	20	10	20	30	10	20	30	40
10°	1,0018	1,0027	1,0015	1,0024	1,0028	1,0017	1,0027	1,0033	1,0043
20	1,0043	1,0056	1,0038	1,0052	1,0058	1,0043	1,0060	1,0072	1,0089
30	1,0075	1,0088	1,0068	1,0082	1,0089	1,0075	1,0096	1,0114	1,0136
40	1,0111	1,0123	1,0102	1,0116	1,0121	1,0112	1,0139	1,0159	1,0183
50	1,0153	1,0163	1,0142	1,0154	1,0154	1,0155	1,0183	1,0205	1,0231
60	1,0202	1,0208	1,0188	1,0193	1,0188	1,0205	1,0231	1,0252	1,0280
70	1,0252	1,0255	1,0238	1,0233	1,0221	1,0259	1,0280	1,0300	1,0329
80	1,0306	1,0303	1,0291	1,0274	1,0256	1,0314	1,0330	1,0348	1,0377
90	1,0362	1,0353	1,0346	1,0315	1,0290	1,0373	1,0382	1,0397	1,0424
100	1,0421	1,0403	1,0403	1,0357	1,0325	1,0429	1,0432	1,0447	1,0472
	1,0430	1,0424	1,0411	1,0382	1,0389	1,0442	1,0456	1,0496	1,0557
	(101°,7)	(104°,4)	(101°,6)	(106°,2)	(115°,6)	(101°,4)	(104°,2)	(109°,7)	(118°)

	BaCl		Al_2Cl_3		KO, SO_3	NaO,SO_3	KO, CO_2		
	10	20	19,15	38,3	9	10	10	30	50
10°	1,0017	1,0031	1,0016	1,0026	1,0015	1,0021	1,0023	1,0032	1,0036
20	1,0042	1,0066	1,0041	1,0056	1,0039	1,0050	1,0053	1,0070	1,0073
30	1,0075	1,0106	1,0072	1,0088	1,0072	1,0085	1,0088	1,0111	1,0111
40	1,0112	1,0152	1,0108	1,0122	1,0110	1,0125	1,0128	1,0153	1,0151
50	1,0156	1,0203	1,0148	1,0157	1,0155	1,0173	1,0173	1,0198	1,0190
60	1,0208	1,0253	1,0190	1,0193	1,0208	1,0228	1,0226	1,0244	1,0230
70	1,0264	1,0307	1,0233	1,0228	1,0264	1,0286	1,0282	1,0291	1,0270
80	1,0322	1,0361	1,0278	1,0263	1,0323	1,0347	1,0342	1,0340	1,0312
90	1,0382	1,0416	1,0323	1,0299	1,0383	1,0410	1,0403	1,0388	1,0353
100	1,0443	1,0472	1,0369	1,0334	1,0445	1,0472	1,0465	1,0437	1,0394
	1,0448	1,0486	1,0384	1,0380	1,0447	1,0477	1,0471	1,0460	1,0459
	(100°,6)	(101°,9)	(103°,4)	(112°,8)	(100°,3)	(100°,8)	(100°,8)	(104°,5)	(115°,2)

	NaO, CO_2		Krystall. Weinsäure		Krystall. Citronsäure		Rohrzucker		
	5	15	25	50	25	50	10	30	50
10°	1,0019	1,0033	1,0035	1,0049	1,0033	1,0052	1,0012	1,0021	1,0032
20	1,0045	1,0070	1,0076	1,0105	1,0071	1,0107	1,0033	1,0049	1,0069
30	1,0080	1,0112	1,0122	1,0165	1,0115	1,0164	1,0064	1,0084	1,0110
40	1,0119	1,0160	1,0173	1,0227	1,0165	1,0223	1,0101	1,0124	1,0156
50	1,0165	1,0210	1,0226	1,0289	1,0221	1,0285	1,0145	1,0170	1,0204
60	1,0220	1,0263	1,0286	1,0354	1,0282	1,0350	1,0197	1,0222	1,0253
70	1,0278	1,0318	1,0350	1,0426	1,0344	1,0421	1,0255	1,0277	1,0306
80	1,0339	1,0379	1,0417	1,0500	1,0412	1,0494	1,0316	1,0335	1,0360
90	1,0402	1,0439	1,0484	1,0573	1,0482	1,0571	1,0379	1,0395	1,0417
100	1,0464	1,0499	1,0551	1,0647	1,0553	1,0649	1,0442	1,0456	1,0457
	1,0468 (100°,5)	1,0510 (101°,8)	1,0566 (102°,2)	1,0696 (106°,7)	1,0567 (101°,8)	1,0695 (105°,8)			

Sp. Gew. u. Ausdehnung von Lösungen.

Gerlach hebt hervor, dafs alle wässerigen Lösungen um so mehr das Bestreben zeigen, sich bei dem Erwärmen gleichmäfsig auszudehnen, je concentrirter sie sind, und dafs ihre Ausdehnung um so mehr sich der des Wassers nähert, je verdünnter sie sind; ferner, dafs die Ausdehnung einer Lösung nicht dem arithmetischen Mittel, wie sich dieses aus der Ausdehnung einer concentrirteren Lösung und der einer verdünnteren oder des Lösungsmittels selbst berechnet, entspricht; und endlich, dafs zwischen 0 und 100° sich einige Salzlösungen weniger stark, andere stärker als das Wasser ausdehnen. — Er giebt endlich noch ausführliche Tabellen über das spec. Gew. der von ihm untersuchten Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Kremers (1) hat im weiteren Verfolg seiner Untersuchungen über die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet (2), für verschiedene Salzlösungen und für Salzsäure die Ausdehnung durch die Wärme bestimmt. Eine Lösung, welche auf 100 Th. Wasser die über den Columnen stehende Menge Salz (respect. Chlorwasserstoff) ent-

(1) Pogg. Ann. CVIII, 115. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 68; f. 1858, 41.

hält und bei 19°,5 das angegebene spec. Gew. hat, erfüllt, das Volum der letzteren Temperatur = 1 gesetzt, bei den anderen beigesetzten Temperaturen folgende Volume :

Sp. Gew. u. Ausdehnung von Lösungen.

	SrBr	CaBr					
	25,6	17,9	37,8	56,7	76,2	95,2	127,6
Sp. G.	1,2059	1,1406	1,2820	1,4018	1,5160	1,6153	1,7554
0°	0,99436	0,99521	0,99308	0,99191	0,99119	0,99085	0,99076
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00799	1,00752	1,00845	1,00900	1,00949	1,00969	1,00965
60	1,01748	1,01671	1,01775	1,01845	1,01897	1,01920	1,01909
80	1,02859	1,02767	1,02813	1,02858	1,02885	1,02896	1,02866
100	1,04122	1,04016	1,03947	1,03917	1,03908	1,03881	1,03822

	CdBr			MgBr				
	33,0	60,5	92,6	20,2	38,9	53,9	70,7	91,5
Sp. G.	1,2570	1,4430	1,6413	1,1561	1,2847	1,3774	1,4748	1,5826
0°	0,99426	0,99226	?	0,99564	0,99451	0,99412	0,99394	0,99398
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00872	1,01013	1,01122	1,00686	1,00709	1,00714	1,00702	1,00679
60	1,01944	1,02172	1,02341	1,01531	1,01508	1,01480	1,01439	1,01376
80	1,03216	1,03481	1,03690	1,02547	1,02420	1,02332	1,02237	1,02115
100	1,04665	1,04942	1,05157	1,03715	1,03432	1,03249	1,03078	1,02881

	ZnBr					
	22,4	46,4	76,0	111,2	114,4	213,0
Sp. G.	1,1849	1,3519	1,5276	1,7082	1,8525	2,1027
0°	0,99419	0,99120	0,98980	0,98913	0,98880	0,98842
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00906	1,01132	1,01228	1,01268	1,01281	1,01296
60	1,02052	1,02421	1,02561	1,02608	1,02620	1,02622
80	1,03421	1,03890	1,04042	1,04066	1,04056	1,04016
100	1,05011	1,05526	1,05640	1,05623	1,05573	1,05456

	KJ				NaJ			
	28,2	56,1	92,6	135,8	31,8	64,5	99,9	138,0
Sp. G.	1,1856	1,3445	1,5144	1,6822	1,2234	1,4155	1,5942	1,7603
0°	0,99422	0,99231	0,99127	?	0,99272	0,99030	0,98934	0,98918
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00843	1,00959	1,01016	1,01022	1,00942	1,01104	1,01169	1,01179
60	1,01856	1,02017	1,02090	1,02085	1,02021	1,02264	1,02366	1,02382
80	1,03039	1,03195	1,03247	1,03202	1,03257	1,03514	1,03614	1,03621
100	1,04388	1,04500	1,04487	1,04376	1,04612	1,04840	1,04917	1,04887

Sp. Gew. u. Ausdehnung von Lösungen.

Sp. G.	ClH 8,9 1,0401	16,6 1,0704	25,5 1,1010	35,8 1,1330	46,6 1,1608
0°	0,99557	0,99379	0,99221	0,99079	0,98982
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00707	1,00781	1,00877	1,00990	1,01063
60	1,01588	1,01665	1,01794	1,01969	1,02108
80	1,02639	1,02676	1,02791	1,02986	
100	1,03855	1,03801	1,03867	1,04059	

Die allgemeineren Betrachtungen, welche Kremers an diese Bestimmungen knüpft, lassen sich nicht in kürzerem Auszuge wiedergeben und wir verweisen auf die Abhandlung.

Sorby (1) hat die Ausdehnung des Wassers und mehrerer wässeriger Salzlösungen für höhere Temperaturen annähernd zu bestimmen gesucht. Sein Verfahren war, ein Thermometerrohr zum gröfseren Theile mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zu füllen, es an beiden Enden zugeschmolzen für höhere Temperaturen in einem Bade von geschmolzenem Paraffin auf verschiedene Wärmegrade zu bringen und, unter Anwendung eines mit Mikrometer versehenen Mikroscops, die Ausdehnung der Flüssigkeitssäule zu messen. Die Ausdehnung der untersuchten Flüssigkeiten zwischen 0 und 200° drückt Sorby aus durch folgende Formeln, welchen unter *Aa* noch die Formel hinzugefügt ist, die Sorby aus Kopp's (2) Bestimmungen des Volums des Wassers bei Temperaturen zwischen 0 und 100° abgeleitet hat :

$Aa : V = 0{,}997696 + 0{,}0001101\ t + 0{,}00000343\ t^2$
$Ab : V = 0{,}9977 + 0{,}000123\ t + 0{,}00000330\ t^2$
$B : V = 0{,}9991 + 0{,}000215\ t + 0{,}00000251\ t^2$
$C : V = 0{,}9997 + 0{,}000326\ t + 0{,}00000141\ t^2$
$D : V = 0{,}9999 + 0{,}000359\ t + 0{,}00000139\ t^2$
$E : V = 1{,}0000 + 0{,}000397\ t + 0{,}00000127\ t^2$
$F : V = 0{,}9999 + 0{,}000348\ t + 0{,}00000160\ t^2$

Ab : Wasser, nach Sorby's Versuchen. *B* : Lösung mit 10 pC. Chlorkalium. *C* : Lösung mit 25 pC. Chlorkalium. *D* : Lösung mit

(1) Phil. Mag. [4] XVIII, 81; im Ausz. N. Arch. ph. nat. VI, 292. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66.

12,5 pC. Chlorkalium und 12,5 pC. Chlornatrium. *E* : Lösung mit 25 pC. Chlornatrium. *F* : Lösung mit 25 pC. wasserfreiem schwefels. Natron.

Die verschiedenen Salzlösungen dehnen sich hiernach ziemlich in derselben Weise aus; der Gehalt des Wassers an Salz scheint die Ausdehnung der Flüssigkeit gleichmäfsiger zu machen, sofern dadurch der Coëfficient von t vergröfsert und der von t^2 verkleinert wird. — Sorby erörtert noch, dafs das Volum einer Lösung von Chlorkalium in Wasser kleiner ist, als die Summe der Volume dieser beiden Körper für sich; berechnet man nach den Ausdehnungsformeln für reines Wasser und für die Salzlösung, welches Volum dem Chlorkalium in der Lösung bei verschiedenen Temperaturen zukommt, so ergiebt sich dieses für 0 bis 75° zunehmend, bei höheren Temperaturen abnehmend; auf die weiteren Erörterungen Sorby's bezüglich dieses, wohl auf der Ungenauigkeit der zu Grunde gelegten Formeln beruhenden Resultates gehen wir hier nicht weiter ein.

Verdunsten des Wassers aus Lösungen.

B. G. Babington (1) hat Versuche angestellt über die freiwillige Verdunstung von Salzlösungen, und wie dieselbe durch die Menge des gelösten Salzes und die Zusammensetzung des letzteren beeinflufst werde. Wir heben hier nur hervor, dafs er für einige Salzlösungen (gesättigte Lösungen von Ferrocyankalium, saurem weins. Kali und schwefels. Kupferoxyd) eine beträchtlichere Verdunstung gefunden hat, als für reines Wasser unter denselben Umständen.

Einflufs der Wärme auf die Farbe von Lösungen.

Schönbein (2) hatte darauf aufmerksam gemacht, dafs Lösungen von Eisenoxydsalzen bei höherer Temperatur bedeutend dunkeler gefärbt erscheinen; der Einflufs der Temperatur auf die Farbe von Lösungen war dann in eingehender Weise von Gladstone (3) untersucht worden,

(1) London R. Soc. Proceedings X, 127; Phil. Mag. [4] XIX, 314. — (2) Jahresber. f. 1853, 312. — (3) Jahresber. f. 1857, 71.

Einfluss der Wärme auf die Farbe von Lösungen.

und hierher gehörige Thatsachen hat auch Babo (1) mitgetheilt. H. Schiff (2) fand bei einer Untersuchung desselben Gegenstandes für die übergroſse Mehrzahl gefärbter Salzlösungen, daſs sie erhitzt eine intensivere Färbung besitzen als in der Kälte (am geringsten ist der Unterschied im Allgemeinen bei blauen Lösungen), aber auch einige Ausnahmen, welche er specieller bespricht. Die blutrothe Lösung von Schwefelcyaneisen färbt sich, wenn kein anderes Salz enthaltend, beim Erhitzen dunkeler (sie zersetzt sich leicht unter Abscheidung gelber Flocken, und eine solche im ersten Stadium der Zersetzung begriffene Lösung färbt sich beim Erhitzen, wohl unter theilweiser Reduction zu Oxydulsalz, heller). Aber die durch Zusatz von Schwefelcyankalium zu verdünnter Eisenchloridlösung erhaltene rothe Flüssigkeit färbt sich bei dem Erhitzen heller und in der Nähe des Siedepunkts zeigt sie fast dieselbe Färbung wie eine gleichviel Eisenchlorid ohne Zusatz von Schwefelcyankalium enthaltende Lösung. Daſs hier bei dem Erhitzen eine Wiederumsetzung des in der Kälte gebildeten Schwefelcyaneisens und Chlorkaliums zu Schwefelcyankalium und Eisenchlorid erfolge, ist wahrscheinlich, und damit steht in Einklang, daſs eine rothe Lösung von reinem Schwefelcyaneisen in der Hitze auf Zusatz von etwas Chlornatrium oder schwefels. Natron gelbe Färbung annimmt, bei dem Erkalten aber wieder roth wird. — Die mit wasserfreiem Alkohol versetzten rothen Lösungen von Chlorkobalt und von Schwefelcyankobalt färben sich bekanntlich beim Erhitzen blau, während die rothe Lösung des schwefels. Kobaltoxyduls beim Erhitzen das gewöhnliche Verhalten zeigt und sich etwas dunkeler färbt. Eine Lösung von schwefels. Kobaltoxydul färbt sich auf Zusatz von etwas Schwefelcyankaliumlösung in der Kälte dunkeler

(1) Jahresber. f. 1857, 72. — (2) Ann. Ch. Pharm. CX, 208; im Ausz. Rép. chim. pure I, 403.

roth, aber bei dem Erhitzen dieser mit so viel wasserfreiem Alkohol, dafs keine Fällung erfolgt, versetzten Flüssigkeit tritt nicht blaue Färbung sondern ein Blasserwerden der rothen Färbung ein, und auch hier scheinen sich also in der Hitze wieder schwefels. Kobaltoxydul und Schwefelcyankalium zu bilden. Wird zu dieser bis zur Abnahme der rothen Färbung erhitzten Flüssigkeit eine hinreichende Menge Chlorcalcium gesetzt, so färbt sie sich unter Ausscheidung von schwefels. Kalk blau und diese blaue Färbung beharrt dann auch nach dem Erkalten der Flüssigkeit; Schiff erörtert, dafs die Flüssigkeit in der Hitze durch Chlorkobalt, in der Kälte durch Schwefelcyankobalt blau gefärbt sei.

Optische Eigenschaften von Lösungen.

A. Handl u. A. Weifs (1) und A. u. E. Weifs (2) haben Untersuchungen über den Zusammenhang in den Aenderungen der Dichtigkeiten und der Brechungsexponenten in Mischungen von Flüssigkeiten veröffentlicht; Kremers (3) hat die Modification des mittleren Volums und die des mittleren Brechungsvermögens bei Salzlösungen verglichen.

Uebersättigte Lösungen.

Beiträge zur Theorie der s. g. übersättigten Lösungen von H. Schiff (4) enthalten zunächst Versuche und Berechnungen über die Volumänderung (in der Regel Ausdehnung), welche sich bei dem Uebergang einer übersättigten in eine normal gesättigte Lösung, nach Wiederannahme der ursprünglichen Temperatur, zeigt, und Bestätigungen der von Schiff schon früher (5) ausgesprochenen Ansicht, dafs die bei Zutritt der atmosphärischen Luft zu übersättigten Lösungen eintretende Krystallisation

(1) Wien. Acad. Ber. XXX, 389. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIII, 589. — (3) Pogg. Ann. CVI, 586. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXI, 68. — (5) Jahresber. f. 1858, 50.

Uebersättigte Lösungen.

in vielen Fällen nicht durch den in der Luft enthaltenen Staub bewirkt werde. Wir müssen bezüglich des, den hauptsächlichsten Theil der Abhandlung bildenden ersteren Gegenstandes auf diese selbst verweisen, da sich Schiff's Erörterungen nicht wohl in kürzerem Auszuge wiedergeben lassen.

Unorganische Chemie.

Ueber die Spectra der Flammen von mit Luft gemengten Kohlenwasserstoffen hat W. Swan (1) Mittheilungen gemacht, Kirchhoff (2) über die Spectra farbiger Flammen (vgl. bei analytischer Chemie). Sauerstoff. Verbrennung.

G. Lunge (3) hat die Zusammensetzung des Gases im dunkelen Kegel einer nicht leuchtenden Gasflamme, wie sie das einem Bunsen'schen Gasbrenner entströmende Gemenge von atmosphärischer Luft und Leuchtgas gab, untersucht, und für die untersuchten Verhältnisse die Verbrennungswärme und Verbrennungstemperatur berechnet.

Bei Versuchen, welche Frankland (4) anstellte, verbrannten dieselben Kerzen in gleicher Zeit eben so viel Fett auf dem Gipfel des Montblanc als in dem Thal von Chamouny.

Graeger (5) empfahl Eisenoxyd als Mittel zur Verbrennung oder Einäscherung organischer Substanzen; selbst schwer einzuäschernde Körper, wie z. B. Getreide-

(1) Aus d. Transactions of the Royal Society of Edinburgh XXI, 411 in Ann. ch. phys. [3] LVII, 363. — (2) Berl. Acad. Ber. 1859, 662; Pogg. Ann. CIX, 148; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 254. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXII, 205; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 90. — (4) Instit. 1859, 356. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXI, 124; Arch. Pharm. [2] XCIX, 277; Dingl. pol. J. CLIII, 466; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 502; Chem. Centr. 1859, 786.

Verbrennung. körner oder Mehl, verbrennen nach Beimischung von Eisenoxyd überraschend leicht, und zwar wirkt das Eisenoxyd, indem es einerseits an die Kohle stets Sauerstoff abgiebt, während andererseits das hierbei entstehende Eisenoxydul sofort wieder durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft Oxyd regenerirt. — Dafs das Eisenoxyd auch bei niedriger Temperatur den Sauerstoff auf organische Substanzen übertragen und langsame Verbrennungen bewirken kann, hat Kuhlmann (1) hervorgehoben. Schiffsholz war da, wo eiserne Nägel in ihm gesteckt hatten, wie halbverkohlt und gleichsam verbrannt; das Eisen war in die Masse des Holzes bis zu einiger Tiefe eingedrungen, und war in den oberflächlicheren Schichten vollständiger als Oxyd, in den tiefer liegenden auch als Oxydul vorhanden. Gewebe aus Pflanzenfasern werden da, wo sie Rostflecken haben, bald mürbe. Schüttelt man Eisenoxydhydrat in der Kälte mit verschiedenen Farbebrühen, so werden diese unter der Bildung von Lack-Verbindungen entfärbt, in welchen meistens das Eisen als Oxydul enthalten ist; namentlich gilt dies für die mit Campecheholz, Fernambukholz, Cochenille, Curcuma bereiteten Brühen, nicht für die von Indigo und Lackmus. Eisenoxydhydrat wird bei dem Kochen mit Krümelzuckerlösung in sehr erheblichem Grade (schon in der Kälte zeigt sich wahrnehmbare Einwirkung), mit Rohrzuckerlösung weniger, mit Gummilösung nur sehr wenig reducirt. Bei 10stündigem Erhitzen von Bittermandelöl mit (vorher bei 100° getrocknetem) Eisenoxydhydrat in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° bildete sich viel benzoës. Eisenoxydul, und ein Theil des nicht in Verbindung getretenen Eisenoxyds war auch zu Oxydul umgewandelt. — Auch P.

(1) Compt. rend. XLIX, 257; Instit. 1859, 271; Dingl. pol. J. CLV, 31. E. Robin (Compt. rend. XLIX, 500) hat bezüglich der Betrachtung des Eisenoxyds als eines Zuträgers des Sauerstoffs die Priorität beansprucht.

Thénard (1) erkennt in dem Eisenoxyd ein wesentliches Oxydationsmittel, und vindicirt namentlich dem im Boden enthaltenen die Rolle, die Ueberführung des Sauerstoffs an im Boden befindliche organische Substanzen zu vermitteln und den Stickstoff derselben zu Salpetersäure werden zu lassen. Erhitzt man in einem 2 Liter fassenden Ballon 8 bis 10 Grm. der von Thénard als düngers. Kalk (2) bezeichneten unlöslichen Verbindung, eben so viel kohlens. Kalk, 40 bis 50 Grm. Eisenoxyd und $1^1/_2$ Liter Wasser 15 Tage lang zu sehr mäfsigem Kochen und so dafs die Luft nicht zutreten kann, so geht der unlösliche düngers. Kalk in löslichen überdüngersauren (*perfumate de chaux*) über, Eisenoxyd wird zu Oxydul reducirt, Kohlensäure entsteht und in den letzten Tagen bilden sich auch erhebliche Mengen Salpetersäure; läfst man während des Erhitzens fortdauernd Luft in die Flüssigkeit strömen, so treten dieselben Erfolge, abgesehen davon dafs viel weniger Eisenoxydul entsteht, in kürzerer Zeit ein. Als düngers. Kalk einem aus Sand, kohlens. Kalk und Eisenoxyd bereiteten feucht gehaltenen Boden zugesetzt wurde, zeigten sich nach 3 bis 4 Wochen in diesem erhebliche Mengen Salpetersäure. — Hervé Mangon (3) hält es für wahrscheinlicher, dafs nicht das Eisenoxyd für sich im Boden den Zuträger für Sauerstoff an organische Substanzen abgebe, sondern dafs ein organisches Eisensalz, dessen Säure Quellsäure oder Quellsatzsäure sein möge, hier wirksam sei; das Eisenoxydsalz einer solchen Säure sei unlöslich, gebe Sauerstoff ab und werde zu löslichem Oxydulsalz, und aus diesem regenerire sich bei Luftzutritt wieder das Oxydsalz. — Kuhlmann (4) hat weitere Mittheilungen über das Vermögen

Verbrennung.

(1) Compt. rend. XLIX, 289; Instit. 1859, 279. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 631. — (3) Compt. rend. XLIX, 315; Instit. 1859, 288. — (4) Compt. rend. XLIX, 428; Instit. 1859, 310.

des Eisen- und des Manganoxyds, organische Substanzen unter Bildung von Salpetersäure und Kohlensäure zu oxydiren, gemacht, wo er diesen Gegenstand namentlich von dem agronomischen Gesichtspunkte aus betrachtet (1); denselben Gesichtspunkt hat er vorzugsweise bei einer späteren Erörterung (2), wie schwefels. Kalk und schwefels. Eisen auf organische Substanzen oxydirend wirken, eingehalten, hier übrigens auch Bemerkungen über die Oxydation von Metallen durch Oxyde zugefügt (einmal auf Eisen gebildetes Eisenoxyd befördere die Oxydation des Metalls durch fortwährende Abgabe von Sauerstoff an dieses und Wiederaufnahme aus der Luft) und von den in seinen Mittheilungen besprochenen Thatsachen einige auf die Geologie und die Industrie bezügliche Schlufsfolgerungen gezogen.

Activer und inactiver Sauerstoff.

Berthelot (3) hat Untersuchungen veröffentlicht über die Oxydationserscheinungen, welche unter Mitwirkung des Terpentinöls vor sich gehen (4). Er fand, dafs Terpentinöl, welches während einiger Wochen in einem lufthaltigen Gefäfse aufbewahrt war, nicht blofs schwefelsaure Indigolösung bei dem Schütteln mit derselben entfärbt, sondern auch pyrogalluss. Kali (bei Luftabschlufs mit ihm geschüttelt) oxydirt, bei dem Schütteln mit Quecksilber dieses unter Bildung eines anscheinend aus Queck-

(1) Gelegentlich theilte Kuhlmann hier auch mit, dafs bei dem Erwärmen von Eisenoxydhydrat und Indigolösung auf 150° die letztere entfärbt wird und das Eisenoxydhydrat auch auf viele andere Farbstoffe entfärbend wirkt. Storer (Rép. chim. appliquée II, 96) hat hiervon Anlafs genommen, an H. Wurtz' Versuche über die Entfärbung des Indigo's durch Eisenoxydsalze (vgl. Jahresber. f. 1858, 598) zu erinnern. Wöhler hatte schon 1840 (Ann. Ch. Pharm. XXXIV, 235) veröffentlicht, dafs schwefels. Indigolösung beim Erwärmen mit Eisenoxydsalzen geradeso wie durch Salpetersäure entfärbt wird. — (2) Compt. rend. XLIX, 968; Instit. 1859, 405, 415. — (3) Instit. 1859, 272; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 426; J. pharm. [3] XXXVII, 347. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 298; f. 1855, 290 f.

silberoxydul bestehenden schwarzen Pulvers fein zertheilt, und mit etwas Kalkhydrat gemischten Rohrzucker allmälig zu Oxalsäure umwandelt. Damit das Terpentinöl in einem zur Hälfte etwa mit Luft gefüllten Gefäſse diese oxydirende Eigenschaft annehme, ist Mitwirkung des Sonnenlichtes nicht nothwendig; das einmal mit oxydirender Eigenschaft begabte Terpentinöl behält für sich aufbewahrt diese Eigenschaft jahrelang, verliert sie aber beim Erhitzen bis zum Sieden (wohl in Folge des Eintritts des oxydirenden Sauerstoffs in harzartige Verbindung) oder beim Schütteln mit den eben genannten Substanzen. Das oxydirend wirkende Terpentinöl ergab dasselbe Rotationsvermögen für polarisirtes Licht, wie nicht oxydirend wirkendes, vielleicht nur, weil der wirklich active Antheil in dem ersteren nur ein sehr kleiner Bruchtheil der ganzen Masse ist. Nach Berthelot ist in dem mit Sauerstoff in Berührung gewesenen Terpentinöl zu unterscheiden der nur absorbirte Sauerstoff (dieser beträgt höchstens $^1/_5$ vom Volum des Terpentinöls, ist durch Einwirkung eines anderen Gases auf das letztere austreibbar, hat keine besonderen oxydirenden Wirkungen), der active Sauerstoff (dieser kann bis zu $^1/_2$ vom Volum des Terpentinöls betragen; nach Berthelot ist er in diesem in der Form einer wenig beständigen Verbindung enthalten und etwa dem mit Stickoxyd zu Untersalpetersäure verbundenen Sauerstoff vergleichbar), und endlich in festere harzartige Verbindung eingetretener, nicht mehr oxydirend wirkender Sauerstoff. Die Ansicht, daſs das Terpentinöl eine Umwandlung des Sauerstoffs zu Ozon bewirke, hält Berthelot für unbewiesen und für unnöthig zur Erklärung der Thatsachen.

Activer und inactiver Sauerstoff.

In einer Abhandlung über den chemischen Zustand des im ozonisirten Terpentinöl enthaltenen übertragbaren Sauerstoffs erinnert Schönbein (1) zunächst an seine im

(1) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel in J. pr. Chem.

Activer und inactiver Sauerstoff.

vorhergehenden Jahresberichte, S. 58 ff. besprochene Darlegung, dafs in einer Reihe von Sauerstoffverbindungen (den s. g. Antozoniden : Wasserstoffhyperoxyd, Baryumhyperoxyd u. a.) positiv-activer, in einer anderen Reihe von Sauerstoffverbindungen (den s. g. Ozoniden : Uebermangansäure, Chromsäure, Mangan-, Silber-, Bleihyperoxyd u. a.) negativ-activer Sauerstoff enthalten sei und auf dieser Gegensätzlichkeit der Sauerstoffzustände die gegenseitige Katalyse dieser beiden Gruppen von Oxyden beruhe. Bezüglich des durch Terpentinöl im activen Zustande lose bindbaren Sauerstoffs hebt nun Schönbein hervor, dafs so mit Sauerstoff beladenes Oel dem Wasserstoffhyperoxyd ähnlich Guajaktinktur nicht bläut sondern die Bläuung derselben langsam wieder aufhebt, Uebermangansäure und wässerige schwefelsäurehaltige Chromsäure rasch reducirt, und überhaupt das Verhalten eines Antozonids zeigt. Bei der Einwirkung desselben auf ein Ozonid ist die Ausgleichung der gegensätzlichen Sauerstoffzustände nicht von der Entwickelung freien Sauerstoffs begleitet; nach Schönbein's Vermuthung wirft sich hierbei der Sauerstoff wohl oxydirend auf das Terpentinöl. — In einem anderen Aufsatz (1) zeigt Schönbein, dafs die Hyperoxyde des Kaliums und Natriums den activen Sauerstoff im positiven Zustande in sich enthalten, d. h. Antozonide seien (sie bilden mit wässerigen Säuren Wasserstoffhyperoxyd, u. s. w.; bei möglichster Vermeidung von Erwärmung bei dem allmäligen Eintragen von Kalium- oder Natriumhyperoxyd in Wasser bildet sich auch etwas Wasserstoffhyperoxyd, während auch freier Sauerstoff entweicht; Schönbein hebt hervor, dafs auch bei dem

LXXVII, 257; Chem. Centr. 1859, 737; aus d. Gelehrten Anzeigen d. bayr. Acad. d. Wissensch. in Pogg. Ann. CVI, 307. — (1) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel in J. pr. Chem. LXXVII, 263; Chem. Centr. 1859, 741; aus d. Gelehrten Anzeigen d. bayr. Acad. d. Wissensch. in Pogg. Ann. CVI, 313.

Schütteln von Baryumhyperoxyd mit Wasser letzteres Wasserstoffhyperoxyd in nachweisbarer Menge aufnimmt).— In einem Aufsatze über die gegenseitige Katalyse des Wasserstoffhyperoxydes und der unterchlorigs. Salze (1) theilt Schönbein mit, dafs bei dem Mischen von Wasserstoffhyperoxyd mit wässerigem unterchlorigs. Natron eine lebhafte Entwickelung von gewöhnlichem Sauerstoff eintrittt und die Flüssigkeit dann Chlornatrium enthält; er schliefst einerseits daraus, dafs die unterchlorigs. Salze negativ-activen Sauerstoff enthalten, andererseits auf die Vorzüglichkeit der antichloristischen Betrachtungsweise (dafs das s. Chlornatrium als eine Verbindung von hypothetisch-wasserfreier Salzsäure mit Natron anzusehen sei) gegenüber der gewöhnlichen chloristischen. — In einem weiteren Aufsatz (2) bespricht Schönbein, dafs zur Entbläuung einer schwefels. Indigolösung viel mehr mit Schwefelsäure schwach angesäuertes wässeriges übermangans. Kali oder nicht angesäuertes wässeriges unterchlorigs. Salz erforderlich ist, wenn der Indigolösung zuvor (sie für sich nur sehr langsam entfärbendes) Wasserstoffhyperoxyd beigemischt war, und er erklärt diese Abschwächung der Oxydationswirkung der ersteren Flüssigkeiten durch das im Allgemeinen auch als Oxydationsmittel wirkende Wasserstoffhyperoxyd daraus, dafs der positiv-active Sauerstoff des letzteren sich mit dem negativ-activen der Uebermangansäure oder unterchlorigen Säure zu inactivem Sauerstoff vereinige; er knüpft hieran Bemerkungen, wie der letztere hier auch im Entstehungszustand inactiv ist, und dafs bei dem Sauerstoff mindestens die gewöhnlichen Ansichten über vorzugsweise Wirksamkeit eines Körpers im Entstehungszustand nicht zutreffen, sondern hier die

Activer und inactiver Sauerstoff.

(1) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel in J. pr. Chem. LXXVII, 269; Chem. Centr. 1859, 745. — (2) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel in J. pr. Chem. LXXVII, 271; Chem. Centr. 1859, 746.

Activer und inactiver Sauerstoff.

vorzugsweise Wirksamkeit als durch die chemischen oder allotropischen Zustände bedingt erscheint. — Ferner (1) erörtert er das Verhalten der Hyperoxyde des Wasserstoffs und der alkalischen Metalle zu den mangan- und eisens. Salzen und beschreibt er, wie die ersteren Hyperoxyde auf die Säuren der letzteren Salze unter Entwicklung von inactivem Sauerstoff reducirend wirken.

Weitere Mittheilungen Schönbein's über die chemische Polarisation des Sauerstoffs (2) enthalten im Wesentlichen die Darlegung, dafs unter geeigneten Umständen der inactive Sauerstoff chemisch polarisirt, d. h. gleichzeitig zu positiv-activem und negativ-activem umgewandelt werde. Schönbein erörtert zunächst, dafs die durch langsame Oxydation von Phosphor bei Gegenwart von Wasser sich bildende saure Flüssigkeit sich gerade so verhält, wie eine Mischung von wässeriger phosphoriger Säure und Wasserstoffhyperoxyd, und somit auch letzteres enthält; in der Flüssigkeit tritt Wasserstoffhyperoxyd (in welchem Schönbein positiv-activen Sauerstoff annimmt) erst dann auf, wenn sich auch Ozon (negativ-activer Sauerstoff) zeigt, und Schönbein betrachtet hier eine Polarisation des inactiven Sauerstoffs der Luft in dem eben angegebenen Sinne als unzweifelhaft stattfindend. Wasserstoffhyperoxyd bildet sich gleichzeitig mit Ozon auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers (3), ferner bei der Electrolyse

(1) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel in J. pr. Chem. LXXVII, 276; N. Jahrb. Pharm. XII, 209; Chem. Centr. 1859, 763. — (2) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel in Pogg. Ann. CVIII, 471; aus d. Gelehrten Anzeigen der bayr. Acad. d. Wissensch. Nr. 18 bis 21 in N. Jahrb. Pharm. XII, 214, 281; J. pr. Chem. LXXVIII, 63; Chem. Centr. 1860, 33; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 479. — (3) Nach späterer Mittheilung Schönbein's (Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel, 1859; N. Jahrb. Pharm. XII, 291; Pogg. Ann. CIX, 134; Chem. Centr. 1860, 335) nimmt Aether bei dem Schütteln mit wasserstoffhyperoxydhaltiger Chlorbaryumlösung das Wasserstoffhyperoxyd auf, und letzteres ist in dieser Lösung vor freiwilliger Zersetzung geschützt

des Wassers (4). Wir führen noch an, daſs nach Schönbein's Ansicht ein Zusatz von Chromsäure (5) oder von Uebermangansäure zu dem der Electrolyse unterworfenen Wasser die Ozonbildung dadurch begünstigt, daſs der in diesen Säuren enthaltene negativ-active Sauerstoff das bei der Electrolyse sich bildende Wasserstoffhyperoxyd (mit positiv-activem Sauerstoff) zerstört und seine Wirkung auf das Ozon, mit diesem inactiven Sauerstoff zu bilden, so verhindert. — Wie Schönbein weiter noch anzeigt (6), entstehen nachweisbare Mengen von Wasserstoffhyperoxyd auch bei der langsamen Oxydation von Zink, Cadmium, Zinn, Wismuth oder Kupfer bei Gegenwart von Wasser. Er findet es vortheilhaft, die Metalle zu amalgamiren. Läſst man reines Wasser langsam über ein aus gleichen

Activer und inactiver Sauerstoff.

und läſst sich sogar mit dem Aether überdestilliren; bei dem Schütteln solchen wasserstoffhyperoxydhaltigen Aethers mit dem 4fachen Volum Wasser, oder mit etwas wässerigem Kali, geht alles Wasserstoffhyperoxyd an dieses über. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 282. — (5) Jahresber. f. 1858, 314. — (6) Phil. Mag. [4] XVIII, 510; ausführlich, aus d. Gel. Anzeigen d. bayr. Acad. d. Wissensch., in J. pr. Chem. LXXIX, 65 u. 71. Schönbein hebt hier als empfindlichste Reagentien auf Wasserstoffhyperoxyd hervor, daſs verdünnter, etwas Jodkalium enthaltender Stärkekleister durch Wasser, welches $^1/_2$ Milliontheil Wasserstoffhyperoxyd enthält, nach Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten Eisenoxydulsalzlösung bald dunkelblau gefärbt wird; daſs eine verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangans. Kali entfärbt, aus einer Mischung sehr verdünnter Lösungen von Ferridcyankalium und einem Eisenoxydsalz Berlinerblau niederschlägt, und Indigolösung nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung entfärbt; eine verdünnte Chromsäurelösung wird durch Wasser, welches $^1/_{20000}$ Wasserstoffhyperoxyd enthält, himmelblau gefärbt. Ferner noch erörtert Schönbein (aus d. Gel. Anzeigen d. Bayr. Acad. d. Wissensch. in J. pr. Chem. LXXIX, 88; ferner J. pr. Chem. LXXIX, 285) bezüglich langsamer Oxydationen von Phosphor, Blei, Cadmium u. a. unter Mitwirkung von Wasser in der Luft, daſs hier wohl eine Spaltung des gewöhnlichen (inactiven) Sauerstoffs in negativen, der sich mit den genannten oxydabelen Substanzen vereinige, und in positiven, der mit dem Wasser Wasserstoffhyperoxyd bilde, anzunehmen sei.

Activer und inactiver Sauerstoff. Theilen Zinkfeilspähnen und Quecksilber (durch Umrühren in verdünnter Schwefelsäure) bereitetes Amalgam fliefsen, so zeigt das Abgeflossene alsbald Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd; deutlicher noch bei Anwendung sehr verdünnter Schwefelsäure an der Stelle von reinem Wasser. Ebenso bilde sich bei dem Schütteln dieses Zinkamalgams oder von Bleiamalgam mit Luft und schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser Wasserstoffhyperoxyd. — Schönbein untersuchte ferner (1) die katalytische Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch Platin. Er findet, dafs der unter den Berührungseinflufs des Platins gestellte positiv-active Sauerstoff des Wasserstoffhyperoxyds die gleichen Oxydationswirkungen hervorbringt, welche der freie oder gebundene ozonisirte Sauerstoff verursacht und die als characteristisch für den letzteren betrachtet werden können. Er vermuthet, dafs dies auf einer Umwandlung jenes positiv-activen Sauerstoffs im negativ-activen (Ozon) beruhe, und er erklärt die Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffhyperoxyd durch Platin in der Art, dafs der unter dem Einflufs des Platins entstandene negativ-electrische Sauerstoff mit dem aufser Berührung mit diesem Metalle stehenden positiv-electrischen des Hyperoxyds sich zu gewöhnlichem (inactivem) Sauerstoff ausgleiche.

Ozon. Th. Andrews und P. G. Tait (2) haben ihre Versuche über das Ozon (3) fortgesetzt. In einer zugeschmolzenen Röhre enthaltenes Sauerstoffgas liefs sich durch fortgesetztes Durchschlagen electrischer Funken (4) niemals vollständig in Ozon umwandeln, sondern höchstens

(1) Verhandl. d. naturf. Gesellsch. zu Basel 1859; N. Jahrb. Pharm. XII, 288; Pogg. Ann. CIX, 130. — (2) Proceedings of the London Royal Soc. IX, 606; Phil. Mag. [4] XVII, 435; Chem. Gaz. 1859, 216; Ann. Ch. Pharm. CXII, 185; Ann. ch. phys. [3] LVI, 333. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 78. — (4) Es wurde für diese Versuche stets eine Reibungs-Electrisirmaschine angewendet; die Entladungen einer Inductions-Rolle brachten nur geringe Wirkung bezüglich der Ozonbildung hervor.

1 pC. desselben; etwas gröfsere, doch auch begrenzte, Wirkung wurde durch stille Entladung zwischen feinen Platinspitzen erzielt; vollständigere Umwandlung (1) war nur möglich, wenn das Ozon in dem Mafse als es sich bildete weggenommen wurde (z. B. in einer Röhre, welche Jodkaliumlösung enthielt, die durch eine Schichte Chlorcalciumstücke von dem Theil der Röhre getrennt war, wo die Einwirkung der electrischen Entladung statt hatte). Bei dieser Umwandlung trat Volumverminderung des Gases ein, bis $^1/_{35}$ des angewandten Gasvolums betragend (bei der stillen Entladung; ein Funkenstrom brachte schwächere Wirkung hervor); wurde dann der Apparat auf 200° erhitzt, so dehnte sich das darin enthaltene Gas (nach dem Erkalten gemessen) rasch wieder auf das ursprüngliche Volum aus. Andrews und Tait sind der Ansicht, das spec. Gew. des durch electrische Entladungen erhaltenen Ozongases sei im Vergleich zu dem des gewöhnlichen Sauerstoffs selbst noch gröfser, als es ihre früheren Versuche ergaben. Quecksilber verlor in ozonhaltigem Sauerstoffgas seine Beweglichkeit und legte sich an das Glas an, ohne dafs indefs dabei eine Verminderung des Volums des Gases eintrat; trockenes Silber in der Form von Blättchen oder von Feilspähnen liefs, ohne an Gewicht zuzunehmen, Ozon rasch in gewöhnliches Sauerstoffgas übergehen; ebenso wirkte, doch unter gleichzeitiger Oxydation, Arsen; Gold, Platin, Eisen, Zink, Zinn wirkten auf trockenes Ozon nicht ein. Jod zerstörte in ozonhaltigem Sauerstoff das Ozon unter Bildung eines gelblichweifsen festen Körpers, aber ohne Aenderung des Volums des Gases. Manganhyperoxyd und Kupferoxyd, welche Ozon rasch zerstören, erlitten hierbei keine Gewichtszunahme; sie liefsen theilweise ozonisirtes Sauerstoffgas wieder das ursprüngliche Volum (wie vor dem Ozonisiren) annehmen. — Reines Wasser-

Ozon.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 308.

stoffgas erlitt weder unter dem Einfluſs electrischer Funken noch dem der stillen Entladung eine Volumänderung; Stickgas zeigte bei stillen Entladungen keine Volumänderung, wohl aber eine geringe, noch nicht erklärte bei dem Durchschlagen electrischer Funken.

Ueber den Ozongehalt der Luft zu Versailles vor, bei und nach einem Nordlicht hat Bérigny (1) Mittheilungen gemacht.

Wasserstoff.

Osann (2) hat die Mittel, durch welche Sauerstoff ozonisirt werden kann, zusammengestellt und ihnen die Mittel, welche den Wasserstoff in der von Osann unter der Benennung Ozon-Wasserstoff angenommenen activen Modification gaben, gegenüber gestellt; was er über die letztere bemerkt, fügt dem schon früher (3) in diese Jahresberichte Aufgenommenen Nichts Wesentliches hinzu. Einige hier gegebene quantitative Versuche, wie viel von seinem Ozon-Wasserstoff bei Behandlung mit einer Lösung von schwefels. Silberoxyd absorbirt wird, hat er später (4) noch einmal wiederholt und zugleich bestimmt, wie groſs die Absorption bei Behandlung von ozonisirtem Sauerstoff mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge ist; er fand in seinem Ozon-Wasserstoff 1,3, im Ozon-Sauerstoff 1,0 in der angegebenen Weise Absorbirbares.

Beketoff (5) hat die Einwirkung des Wasserstoffs unter verschiedenem Druck auf einige Metalllösungen untersucht. Er brachte in die verschiedenen Schenkel einer mehrmals umgebogenen Glasröhre die Metalllösung, Säure und gereinigtes Zink, schmolz die Röhre zu, lieſs dann

(1) Compt. rend. XLIX, 391. — (2) Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg X, 3; Chem. Centr. 1859, 372. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 64 ff. und die hier citirten früheren Berichte. — (4) Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg X, 111; Chem. Centr. 1859, 915; J. pr. Chem. LXXVIII, 93. — (5) Compt. rend. XLVIII, 442; Instit. 1859, 78; Ann. Ch. Pharm. CX, 312; J. pr. Chem. LXXVIII, 315; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 624.

das gekörnte Zink durch Neigen der Röhre in die Säure fallen und beobachtete, welche Wirkungen der so unter stets verstärktem Druck sich entwickelnde Wasserstoff (stets bei Abschlufs des Lichtes) auf die Metalllösung ausübte. Unter diesen Umständen (1) reducirt Wasserstoff aus ammoniakalischer Chlorsilberlösung erst unter Bräunung derselben und dann unter Abscheidung eines graulichen Pulvers metallisches Silber (unter gewöhnlichem Druck findet keine Reduction statt), aus einer Lösung von salpeters. Silberoxyd das Metall bald in Form eines dünnen krystallinischen Häutchens (unter gewöhnlichem Druck geht die reducirende Wirkung nur sehr langsam vor sich), aus verdünnter (nicht aus gesättigter) Lösung von schwefels. Silberoxyd das Metall als spiegelnden Ueberzug des Glases unter gleichzeitiger Ausscheidung eines dunkelgrauen Pulvers (letzteres wurde beim Erhitzen unter Gasentwicklung zu metallischem Silber; Beketoff vermuthet, es könne eine Verbindung von Silber mit Wasserstoff sein; die umgebende Flüssigkeit reagirte sauer), aus einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul Kügelchen von metallischem Quecksilber. Wasserstoff.

Faraday (2) hat seine Ansichten über die Erscheinung, dafs feuchte Eisstücke bei 0° zusammenfrieren (3), über das Beharrungsvermögen der Körper für den einmal angenommenen Aggregatzustand und über den Einflufs, welchen auf einen Körper die Berührung desselben Körpers in anderem Aggregatzustand ausübt, ausgesprochen. — Nach Sorby (4) gefriert Wasser in Haarröhrchen von $^1/_{100}$ engl. Zoll Durchmesser erst bei etwa — 13°, und in solchen von $^1/_{200}$ Zoll Durchmesser unter — 15°. Wasser.

(1) Essigs. Silberoxyd wird durch Wasserstoff schon unter gewöhnlichem Druck reducirt. — (2) Phil. Mag. [4] XVII, 162; N. Arch. ph. nat. IV, 260. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 68 f. — (4) Phil. Mag. [4] XVIII, 105; Pharm. J. Trans. [2] I, 335; im Ausz. N. Arch. ph. nat. VI, 294; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 253.

Kohlenstoff. Graphit.

B. C. Brodie (1) hat Untersuchungen über das Atomgewicht des Graphits veröffentlicht. — Wird fein zertheilte Zuckerkohle oder Kienrufs mit einer Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 4 Th. Schwefelsäure erhitzt, so wird die Kohle rasch oxydirt und eine in der concentrirten Säure lösliche, durch Wasser ausfällbare, in verdünnten Säuren und Salzlösungen unlösliche, in reinem Wasser und in wässerigen Alkalien lösliche schwarze Substanz bildet sich zugleich mit einigen anderen Producten, von welchen sie sich nicht wohl reinigen läfst. Wird hingegen Graphit von Ceylon (2) in derselben Weise behandelt (3), so nimmt er Purpurfarbe an und zerfällt er in der Flüssigkeit zu Stücken; das Product ist nach dem Auswaschen der Säure dem Graphit ähnlich, doch dunkeler gefärbt, und enthält aufser einem vorwaltenden Gehalt an Kohlenstoff auch die Elemente der Schwefelsäure nebst Sauerstoff und Wasserstoff; rein erhalten liefs sich dieses in allen Agentien unlösliche und selbst bei dem Kochen mit starker Kalilauge die Schwefelsäure nicht abgebende Product nicht; wird es erhitzt, so schwillt es unter Gasentwicklung sehr stark auf und hinterläfst es einen feinst zertheilten Rückstand von Kohle, die das Aussehen und die Structur von blätte-

(1) Phil. Trans. f. 1859, 249; Ann. Ch. Pharm. CXIV, 6; im Ausz. Chem Soc. Qu. J. XII, 261; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 62; Anzeige der Untersuchung Proceedings of the London R. Soc. X, 11; Phil. Mag. [4] XVIII, 539; Chem. Gaz. 1859, 319; Chem. Centr. 1859, 846; J. pr. Chem. LXXIX, 124. — (2) Dieser Graphit war durch Kochen mit Säuren und Schmelzen mit Kalihydrat in einem Silbertiegel gereinigt; der so gereinigte Graphit ergab 99,96 pC. C, und in zwei Versuchen das spec. Gew. 2,25 u. 2,26. — (3) Schafhäutl hatte schon vor längerer Zeit (J. pr. Chem. XXI, 155; wie er in derselben Zeitschrift LXXVI, 300 erinnert) gefunden, dafs Graphit in kochender Schwefelsäure, wenn man Salpetersäure zutropfen läfst, sehr stark aufschwillt und eine schillernde tief-dunkelblaue Farbe annimmt, und dafs dieses Product bei dem Erhitzen noch mehr aufschwillt und vor dem Verbrennen das matte graue Ansehen von gewöhnlichen Coaks und die blätterige Textur und Farbe der Holzkohle annimmt.

Graphit.

rigem Graphit hat. Auch wenn bei diesem Verfahren die Salpetersäure durch saures chroms. Kali oder chlors. Kali ersetzt wird, erhält man ein ähnliches Product (1). — Graphit nimmt bei dem Erhitzen mit einem Gemische von Salpetersäure und chlors. Kali an Gewicht zu und zeigt nachher bei dem Erhitzen Zertheilung unter Gasentwicklung. Vervollständigt man die Einwirkung jenes Gemisches in der Art, daſs man den damit behandelten (2) Graphit auswascht, bei 100° trocknet, und abermals der Einwirkung des Gemisches aussetzt, und dieses 4- bis 5 mal wiederholt, so wird der Graphit zu einer hellgelben, aus kleinen durchsichtigen und glänzenden Blättchen (äuſserst dünnen rhombischen Tafeln, deren Winkel nahe = 90° zu sein scheinen und welche parallel Einer Diagonale Abstumpfung der Ecken und Spaltbarkeit zeigen) bestehenden Substanz, welche nach dem Aequivalentverhältniſs $C_{11}H_2O_5$ zusammengesetzt ist. Diese Substanz ist unlöslich in salz- oder säurehaltigem Wasser, wenig löslich in reinem Wasser, sauer reagirend, verbindbar mit Alkalien (mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit geschüttelt wird sie, ohne gelöst zu werden, zu einer durchsichtigen Gallerte) und durch Säuren aus diesen Verbindungen wieder in Form einer gallertartigen Masse abscheidbar; durch reducirende Agentien wird sie leicht zersetzt (wird die trockene Substanz mit wässerigem Schwefelammonium oder Schwefelkalium übergossen, so macht sich ein Knistern bemerkbar und zuletzt wird die Substanz zu

(1) Vgl. Brodie's Verfahren zur Reinigung und Zertheilung des Graphits im Jahresber. f. 1855, 297. — (2) Brodie mengt den Graphit aufs Innigste mit dem 3fachen Gewicht chlors. Kali, setzt zu dem Gemenge in einer Retorte soviel stärkste rauchende Salpetersäure daſs das Ganze verflüssigt wird, erhitzt die Retorte 3 bis 4 Tage auf 60° bis sich keine gelben Dämpfe mehr entwickeln, schüttet dann den Inhalt der Retorte in viel Wasser, wascht durch Decantiren, trocknet das Product im Wasserbad und wiederholt die Behandlung in derselben Weise 4- bis 5 mal. Im Sonnenlicht erfolgt die Einwirkung rascher und man braucht dann nicht zu erwärmen.

Graphit. einem wie Graphit aussehenden Körper; ähnliche Umwandlung scheint bei dem Kochen der Substanz mit sauren Lösungen von Kupfer- oder Zinnchlorür zu erfolgen); beim Erhitzen wird sie unter Erglühen und Gasentwicklung zersetzt und ein fein zertheilter Kohle gleichender schwarzer Rückstand bleibt; Brodie schlägt für diese Substanz die Bezeichnung *Graphitsäure* vor. Um die stürmische Zersetzung bei dem Erhitzen dieser Substanz zu vermeiden, erwärmte Brodie dieselbe in dem höher siedenden Gemenge von Kohlenwasserstoffen aus dem Erdöl von Burmah (1). Wird Graphitsäure in dieser Flüssigkeit auf etwa 270° erhitzt, so geht Wasser fort, Kohlensäure entwickelt sich während das Gemenge von Kohlenwasserstoffen sich tief-roth färbt, und als Rückstand von der Graphitsäure bleibt eine dem Graphit ähnlich aussehende Substanz, deren Zusammensetzung dem Aequivalentverhältniſs $C_{22}HO_4$ entsprechend gefunden wurde. Wird die letztere Substanz in einem Strom von Stickgas auf 250° erhitzt, so entwickelt sie Wasser nebst einer kleinen Menge Kohlenoxyd und die Zusammensetzung des Rückstandes entspricht dem Aequivalentverhältniſs $C_{66}H_2O_{11}$ (= $3\,C_{22}HO_4 - HO$); bei noch stärkerem Erhitzen entweicht wieder Wasser nebst Kohlensäure und Kohlenoxyd, aber auch nach mehrstündigem Erhitzen zum Rothglühen in einem Strome von Stickgas enthält der Rückstand noch erhebliche Mengen Sauerstoff und Wasserstoff. — Brodie vergleicht die s. g. Graphitsäure $C_{11}H_2O_5$ der von Buff und Wöhler (2) entdeckten Verbindung $Si_2H_2O_5$ und ist der Ansicht, die Formel der ersteren sei $Gr_2H_2O_5$ zu schreiben und in ihr Graphit mit dem besonderen Atomgewicht Gr = 33 anzunehmen; die Formeln der anderen in dem Vorhergehenden angeführten Graphitverbindungen würden dann Gr_4HO_4 und $Gr_{12}H_2O_{11}$. Zur Unterstützung der Annahme, der

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 606. — (2) Jahresber. f. 1857, 169.

Modification des Kohlenstoffs als Graphit könne ein eigenthümliches Atomgewicht, Gr = 33, zukommen, führt er an, dafs dieses Atomgewicht mit der von Regnault für Graphit bestimmten spec. Wärme (0,20) ein Product giebt, welches den aus den Atomgewichten und spec. Wärmen mehrerer anderer Elemente sich ergebenden Producten sehr nahe kommt.

A. N. Tate (1) hat Versuche darüber angestellt, inwiefern Borsäure, der gewöhnlichen Angabe entsprechend, flüchtige, wenn auch auf nassem Wege sich als stärkere erweisende Säuren in der Hitze aus ihren Salzen austreiben kann. Als die schwefels. Salze von Kali, Natron oder Baryt mit Borsäure innig gemengt in einem Essenfeuer erhitzt wurden, ging zwar etwas Schwefelsäure weg, aber nie in einer der der Borsäure äquivalenten Menge, und auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Borsäure wurde die Schwefelsäure nicht vollständig ausgetrieben. Bei Anwendung der schwefels. Salze von Kali und Natron trat stets bei dem Schmelzen eine Theilung des Inhalts des Tiegels in zwei Schichten ein, eine untere von schwefels. Salz und eine obere nur wenig schwefels. Salz enthaltende von Borsäure. Eine solche Theilung zeigte sich auch bei dem Schmelzen von Borsäure mit den Chloriden von Kalium, Natrium, Baryum oder Calcium, oder mit Jodkalium oder Bromkalium; keine Zersetzung dieser Haloïdsalze hatte hierbei statt. — Salpetersäure und Kohlensäure werden aus ihren Salzen durch Borsäure bei Rothglühhitze vollständig ausgetrieben. Bor. Borsäure.

Auch C. L. Bloxam (2) hat Versuche über die Einwirkung der Borsäure auf die kohlens. Salze der Alkalien und alkalischen Erden angestellt. Bei Versuchen, wo Bor-

(1) Chem. Soc. Qu. J. XII, 160. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XII, 177. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten krystallisirten Borsäure fand Bloxam = BO_3, HO.

Borsäure. säure und kohlens. Salz gemeinsam in etwas Wasser gelöst und die Lösung bei 100° zur Trockne gebracht wurde, zersetzte 1 Aeq. BO_3 $^1/_3$ Aeq. KO, CO_2 vollständig, aus mehr kohlens. Kali wurde etwas mehr Kohlensäure ausgetrieben, aber wenn auf 1 Aeq. BO_3 mehr als 1 Aeq. KO, CO_2 genommen wurde, nahm mit der Menge des letzteren Salzes die Quantität der ausgetriebenen Kohlensäure wieder stetig ab; 1 Aeq. BO_3 zersetzte $^1/_3$ Aeq. NaO, CO_2 vollständig, gröfsere Mengen unvollständig, aber mit wachsenden Mengen des Salzes wurden wachsende Mengen Kohlensäure ausgetrieben (aus 3,53 Aeq. NaO, CO_2 0,66 Aeq. CO_2). Bei Dunkelrothglühhitze trieb die Borsäure aus kohlens. Kali wechselnde Mengen Kohlensäure aus, doch für 1 Aeq. BO_3 selbst bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von kohlens. Kali weniger als 1 Aeq. CO_2; 1 Aeq. BO_3 trieb aus 1,2 bis 3,1 Aeq. NaO, CO_2 stets sehr genau 1 Aeq. CO_2 aus; 1 Aeq. BO_3 aus 3,1 bis 3,5 Aeq. LiO, CO_2 2,4 bis 2,5 Aeq. CO_2. Bei Hellrothglühhitze (die Menge der sich hierbei verflüchtigenden Borsäure war nicht erheblich) trieb 1 Aeq. BO_3 aus 1,23 bis 3,64 Aeq. KO, CO_2 1,08 bis 1,26 Aeq. CO_2 aus; aus 1,5 bis 5,6 Aeq. NaO, CO_2 1,5 bis 2,3 Aeq. CO_2, aus 3,0 bis 5,1 Aeq. LiO, CO_2 (beim Hellrothglühen verliert dieses Salz schon für sich eine kleine Menge Kohlensäure) ziemlich constant 2,5 Aeq. CO_2. Aus 2,8 bis 3,7 Aeq. BaO, CO_2 trieb 1 Aeq. BO_3 bei Dunkelrothglühhitze ziemlich constant 2,0 Aeq. CO_2, bei Hellrothglühhitze 2,5 Aeq. CO_2 aus; aus 3,7 bis 9,0 Aeq. SrO, CO_2 bei Dunkelrothglühhitze ziemlich constant 2,5, bei Hellrothglühhitze 3,0 Aeq. CO_2. Bezüglich Bloxam's Erörterungen, auf was dieses verschiedene Verhalten der Borsäure gegen verschiedene kohlens. Salze beruhen möge, verweisen wir auf die Abhandlung. Er fand übrigens auch noch, dafs, wenn Borsäure mit einem Ueberschufs von einem kohlens. Salz, aus welchem sie weniger Kohlensäure austreibt, zusammengeschmolzen und der geschmolzenen Masse dann ein

kohlens. Salz, aus welchem Borsäure mehr Kohlensäure austreibt, zugesetzt wird, eine neue Menge von Kohlensäure ausgetrieben wird.

Phosphor.

J. H. Gladstone und T. P. Dale (1) haben einige optische Eigenschaften des Phosphors, namentlich sein Refractions- und Dispersionsvermögen für den festen und flüssigen Zustand untersucht. Sie fanden für 35° das spec. Gew. des starren gewöhnlichen Phosphors = 1,823, das des flüssigen (unter seinem Schmelzpunkt flüssig gebliebenen) = 1,763 (2).

Ueber das Verhalten des Phosphors gegen Metalllauflösungen hat H. Reinsch (3) Wahrnehmungen veröffentlicht.

Phosphorige Säure.

Nach Hurtzig und Geuther (4) gelingt die Darstellung der krystallisirten phosphorigen Säure, $PO_3, 3HO$, leicht in der Art, daſs man auf 3 Aeq. krystallisirter Oxalsäure in einer Retorte 1 Aeq. Phosphorchlorür schüttet und durch Aufwärtsrichten des Halses der Retorte oder Ansetzen eines Kühlrohrs an denselben das verdampfende Phosphorchlorür wieder zurückflieſsen läſst; schon in der Kälte findet heftige Einwirkung statt unter Entwickelung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff, und nach dem Vorübergehen der ersten Reaction erwärmt man schwach im Wasserbade unter Einleiten eines Stroms von trockner Kohlensäure in die Retorte; die anfangs schaumige Masse wird nach und nach zu einer klaren Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer etwas grau

(1) Phil. Mag. [4] XVIII, 30; Pogg. Ann. CVIII, 632; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LVIII, 125. — (2) Der flüssige Phosphor hätte hiernach bei 35° ein um 3,4 pC. gröſseres Volum als der feste bei derselben Temperatur. Dies ist dieselbe Volumvergröſserung, welche H. Kopp (Jahresber. f. 1855, 42) für den Uebergang des Phosphors aus dem festen in den flüssigen Zustand bei dem Schmelzpunkt desselben (44°) gefunden hat. — (3) N. Jahrb. Pharm. XII, 236. — (4) In der S. 76 angef. Abhandl.

aussehenden strahligen Masse erstarrt. Letztere ist PO_3, 3 HO; sie zerfliefst allmälig an der Luft, schmilzt bei 74°, wird bei raschem Erhitzen bis weit über ihren Schmelzpunkt unter Abscheidung von Phosphor und Bildung von Phosphorwasserstoff zu Phosphorsäure, bildet bei langsamem Erhitzen weifse Nebel von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff.

Phosphorsäure.

Persoz (1) schlägt, um die Phosphorsäure aus an ihr armen wie an ihr reichen Substanzen zu gewinnen, ein Verfahren vor, welches im Wesentlichen darauf beruht, dafs die in solchen Substanzen enthaltene Phosphorsäure in Auflösung gebracht und an Eisenoxyd und Thonerde gebunden werden soll, welche Salze dann mittelst siedender concentrirter Schwefelsäure zu unlöslichen wasserfreien schwefels. Salzen und freier Phosphorsäure zersetzt werden sollen; letztere könne man nun zugleich mit Schwefelsäure mittelst Alkohol ausziehen, und durch angemessenes Erhitzen rein erhalten.

Guignet (2) theilt als Beitrag zu der Erkenntnifs, wie lösliche Salze auf unlösliche einwirken können, mit, dafs ein unlösliches phosphors. Salz mit einer Base RO durch ein lösliches Salz einer Base R_2O_3 in der Kälte oder Wärme vollständig, unter Ausfällung des phosphors. Salzes der Base R_2O_3, zersetzt wird. So wird bei einstündigem Kochen von phosphors. Kobaltoxydul mit Kalialaunlösung das erstere Salz vollständig zersetzt und phosphors. Thonerde ausgeschieden; bei Anwendung von Chromalaun an der Stelle des Thonerdealauns geht die Zersetzung und die Bildung von phosphors. Chromoxyd bei dem Kochen in sehr kurzer Zeit vor sich, und bei Anwendung von Eisenalaun erfolgt die Zersetzung schon in der Kälte sehr

(1) Compt. rend. XLIX, 91; Instit. 1859, 222; J. pharm. [3] XXXVI, 202; J. pr. Chem. LXXIX, 224. — (2) Compt. rend. XLIX, 454; Instit. 1859, 312.

rasch. Neutrales salpeters. Eisenoxyd, weins. Eisenoxyd-Kali und andere Salze mit Basen R_2O_3 verhalten sich den Alaunen ganz analog; ebenso wie das phosphors. Kobaltoxydul verhält sich auch das phosphors. Nickeloxydul und das phosphors. Silberoxyd, während das phosphors. Kupferoxyd zwar in derselben Weise aber langsamer zersetzt wird. Phosphorsäure.

Bei wiederholten Darstellungen von Phophorsalz erhielt Uelsmann (1) einmal die Verbindung NaO, NH_4O, HO, PO_5 + 10 HO in langen Säulen, die an der Luft ohne Ammoniakverlust verwitterten und bei dem Umkrystallisiren aus der mit Ammoniak versetzten wässerigen Lösung das gewöhnliche Phosphorsalz (mit 8 Aeq. Krystallwasser) gaben; die Umstände, unter welchen sich die erstere Verbindung bildet, liefsen sich nicht ermitteln. Bei Zusatz von starker Ammoniakflüssigkeit zu einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Phosphorsalz entsteht ein blendend-weifser, aus perlglänzenden Krystallblättchen bestehender Niederschlag, nach dem Auswaschen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Auspressen zwischen Fliefspapier NaO, 2 NH_4O, PO_5 + 8 HO (2); an der Luft geht dieses Salz unter Ammoniakverlust in gewöhnliches Phosphorsalz über, und letzteres krystallisirt auch bei dem Verdunsten der wässerigen Lösung des ersteren; aus der Lösung in heifser gesättigter Ammoniakflüssigkeit aber schieden sich bei wiederholten Versuchen körnige, wenig glänzende Krystalle ab, deren Zusammensetzung der Formel 3 NH_4O, PO_5 + NaO, 2 NH_4O, PO_5 + 12 HO entsprach. Ein Salz von der Formel 2 NaO, NH_4O, PO_5 zu erhalten, gelang nicht.

(1) Arch. Pharm. [2] XCIX, 138. — (2) Einmal wurde, unter übrigens nicht genauer festgestellten Umständen, ein ebenso aussehendes Salz NaO, 2 NH_4O, PO_5 + 10 HO erhalten.

Phosphorsäure.

Hurtzig und Geuther (1) machten Mittheilungen über die Umwandlung der gewöhnlichen Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure auf nassem Wege und einige neue phosphors. Silberoxydsalze. — Sie erinnern zunächst an Berzelius' Angabe (2), dafs gelbes phosphors. Silberoxyd sich in wässeriger gewöhnlicher Phosphorsäure beim Erwärmen löst und diese Lösung farblose, bei der Einwirkung von Wasser sich unter Ausscheidung gelben Salzes zersetzende Krystalle giebt; und an Schwarzenberg's Versuche (3), bei welchen die Lösung des gelben Silbersalzes in wässeriger Phosphorsäure zu einer syrupartigen Masse eintrocknete, welche erst bei Zusatz von Aether ein weifses Krystallpulver ausschied, das die Zusammensetzung 2 AgO, HO, PO_5 ergab und durch Wasser zu 3 AgO, PO_5 und freier Phosphorsäure zersetzt wurde. Hurtzig und Geuther fanden Folgendes. Bei dem Eindampfen einer warm (auf dem Sandbad) gesättigten Lösung von gelbem phosphors. Silberoxyd in wässeriger Phosphorsäure schieden sich wenige weifse Krystallblättchen aus, welche zwischen Fliefspapier geprefst (in Folge anhängender freier Phosphorsäure oder beigemengten saureren Salzes) etwas weniger Wasser (2,59 pC.) und Silberoxyd (67,18 pC.) ergaben, als der Formel 2 AgO, HO, PO_5 entspricht; die davon getrennte Flüssigkeit gab bei fortgesetztem längerem Erhitzen keine Krystalle mehr, sondern wurde zu einem zähen Syrup, welcher bei dem Uebergiefsen mit Aether unter Wärmeentwickelung ein weifses krystallinisches Pulver abschied, das durch Abwaschen mit Alkohol von freier Phosphorsäure befreit wurde; dieses Pulver wurde durch Wasser nicht verändert, zeigte die Eigenschaften und (bei 110° getrock-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 159; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 855; J. pr. Chem. LXXVIII, 180; Ann. ch. phys. [3] LVII, 359. — (2) Berzelius' Jahresber. XIV, 141. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 345.

net) die Zusammensetzung des pyrophosphors. Silberoxyds. Nach Hurtzig und Geuther verliert das in jener Lösung aus dem gewöhnlich-phosphors. Silberoxyd zuerst ($2 [3 AgO, PO_5] + 3 HO, PO_5 = 3 [2 AgO, HO, PO_5]$) entstehende Salz 2 AgO, HO, PO_5 bei weiterer Einwirkung der Wärme und überschüssiger Phosphorsäure den Wassergehalt und wird es zu pyrophosphors. Silberoxyd. Die Versuche, das letztere durch längeres Erhitzen mit wässeriger gewöhnlicher Phosphorsäure in metaphosphors. Silberoxyd umzuwandeln, blieben ohne Erfolg; doch wurden hierbei zwei neue Verbindungen erhalten, AgO, HO, PO_5 als ein bei längerem Erhitzen sich abscheidender grauweißer, am Lichte sich rasch schwärzender krystallinischer Absatz und 4 AgO, 5 HO, 5 PO_5 bei der Behandlung der davon getrennten syrupdicken Flüssigkeit mit Aether als ein weißes krystallinisches Pulver (beide Verbindungen wurden bei 110° getrocknet analysirt), welche durch Wasser zu einem sauren Silbersalz und pyrophosphors. Silberoxyd zersetzt werden, mit mäßig concentrirter Lösung von gewöhnlich-phosphors. Natron auch bei längerem Kochen kein gelbes phosphors. Silberoxyd geben, beim Erhitzen erst bei etwa 180° unter gelber Färbung Wasser verlieren und über 200° unter weiterem Wasserverlust zu schmutziggrünem Glase schmelzen, bis sie in der Rothglühhitze wasserfrei werden. Phosphorsäure.

R. Weber (1) hat die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids (Fünffach-Chlorphosphors) auf unorganische Sauerstoffverbindungen untersucht. Von diesen lassen sich viele in der Glühhitze durch die Dämpfe des Fünffach-Chlorphosphors zerlegen; stets entsteht hierbei Phosphoroxychlorid. Weber verfuhr zur Untersuchung dieser Zer- Chlorphosphor.

(1) Pogg. Ann. CVII, 375; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1859, 229; J. pr. Chem. LXXVI, 406; Chem. Centr. 1859, 305; Chem. Gaz. 1859, 249; Instit. 1859, 291.

Chlorphosphor. setzungen in der Art, dafs er in den unten geschlossenen verticalen Schenkel einer knieförmig gebogenen schwerschmelzbaren Glasröhre den Chlorphosphor brachte und die Dämpfe desselben über die in dem horizontalen Schenkel der Röhre liegende und zum Glühen erhitzte Sauerstoffverbindung streichen liefs, wo die condensirbaren flüchtigen Zersetzungsproducte in einem an das offene Ende des letzteren Schenkels vorgelegten Glasröhrchen aufgefangen wurden (die Glasröhren widerstehen der Einwirkung des Chlorphosphors selbst in starker Glühhitze sehr gut, und erst nach längerer Einwirkung bildet sich etwas Chlorsilicium). Chemisch fein-zertheilt ausgeschiedene (amorphe) Kieselsäure gab so eine farblose Flüssigkeit, welche sich nach Zusatz von etwas Wasser stark erhitzte, saure Dämpfe ausstiefs und zu Kieselsäure-Gallerte erstarrte; feinstes Quarzpulver wird in derselben Weise, doch viel langsamer, zersetzt. Fein gepulverte Silicate werden in derselben Weise zersetzt; Feldspath und Granat geben ein aluminiumhaltiges Sublimat und ein siliciumhaltiges Destillat. Titansäure giebt schon bei mäfsiger Glühhitze ein an der Luft stark rauchendes Destillat, das mit Wasser eine etwas trübe, beim Kochen einen starken weifsen Niederschlag gebende Lösung giebt. Zinnstein und geglühtes Zinnoxyd verhalten sich ähnlich. Scharf geglühte reine gefällte Thonerde giebt schon bei beginnender Glühhitze, fein zertheilter Corund erst bei starker Glühhitze ein wenig flüchtiges Sublimat, eine Verbindung von Chloraluminium mit Fünffach-Chlorphosphor (diese Verbindung läfst sich auch durch directe Vereinigung dieser beiden Chloride darstellen, ist fast weifs, leicht schmelzbar, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, viel schwerer flüchtig als jedes der in sie eingehenden Chloride für sich, hat die Zusammensetzung $Al_2Cl_3 + PCl_5$, wird durch Phosphor unter Verflüchtigung von Dreifach-Chlorphosphor zersetzt, durch Erwärmen mit Chlorkalium unter Verflüchtigung von Fünffach-Chlorphos-

Chlorphosphor.

phor und Bildung von Chloraluminiumkalium (1), durch Erwärmen mit Schwefel unter Bildung einer dunkel-braunrothen Masse). Wasserfreie freie Borsäure wird nur sehr schwer und in geringem Grade zersetzt. Fein gepulvertes Titaneisen (von Egersund) wird leicht aufgeschlossen; das braune Sublimat und die flüssigen Producte enthalten die Chloride von Eisen, Titan u. a., und geben mit hinreichend viel Wasser eine fast klare Lösung, in welcher durch Kochen ein starker Niederschlag entsteht. Die Mineralien der Spinellgruppe werden mehr oder weniger leicht zersetzt; Chromeisenstein wird fein gepulvert leicht angegriffen und Eisenchlorid verflüchtigt sich; Franklinit verhält sich ebenso; feinst gepulverter Spinell wird gleichfalls, doch schwierig, unter Bildung von Chloraluminium zersetzt. Leichter werden einfache Oxyde durch Fünffach-Chlorphosphor angegriffen; wird in ein unten geschlossenes Glasröhrchen der Chlorphosphor und darauf das geglühte Oxyd gelegt, letzteres zuerst und dann der erstere erhitzt, so zeigen Cadmiumoxyd, Mangan- und Kobaltoxyde, namentlich aber Magnesia leicht und schön das Erglühen, unlösliches Chromoxyd erglüht stark (wobei violettes Chlorid sublimirt), Eisenoxyd gleichfalls (das sich bildende Eisenchlorid vereinigt sich mit dem Chlorphosphor; auch diese Verbindung liefs sich direct durch Vereinigung beider Chloride erhalten, ist braun gefärbt, leicht schmelzbar, schwerer flüchtig als die sie constituirenden Chloride für sich, entsprechend der Formel $Fe_2Cl_3 + PCl_5$ zusammengesetzt). Wolframsäure giebt bei Glühhitze Phosphoroxychlorid und eine weniger flüchtige schmelzbare und krystallinisch erstarrende rosenrothe Verbindung (2); Molyb-

(1) Weber fand, dafs die Verbindung $Al_2Cl_3 + SCl_2$ (vgl. Jahresber. f. 1858, 139) durch Chlorkalium gleichfalls zersetzt wird; doch zerfällt das Glied SCl_2 bei seinem Freiwerden sogleich zu freiem Chlor und einer röthlichen Flüssigkeit. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 395; f. 1857, 106.

Chlorphosphor.

dänsäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur gebräunt; Chromacichlorid (1) giebt bei gelindem Erwärmen eine braune Masse und bei stärkerem Erhitzen verflüchtigen sich Chlorphosphor, Phosphoroxychlorid und wahrscheinlich freies Chlor, und es bleibt ein blaues, in Wasser leicht lösliches (die rosenrothe Lösung wird bald trübe und ist nach einigen Stunden rein grün gefärbt), Chromchlorid und Chlorphosphor enthaltendes Pulver, welches bei Glühhitze zu violettem Chromchlorid wird. Jodsäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Die zersetzende Wirkung des Fünffach-Chlorphosphors erstreckt sich auch auf viele Salze; salpeters. Silberoxyd wird davon zerlegt, ebenso chlors. Kali, bei der Glühhitze auch Wolfram, Schwerspath, phosphors. Natron u. a. — Weber erörtert die Ursachen der zersetzenden Wirkung des Fünffach-Chlorphosphors : die Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff und die des Chlors zu vielen Radicalen, ferner dafs (wie schon früher (2) gefunden war) Fünffach-Chlorphosphor und wasserfreie Phosphorsäure Phosphoroxychlorid bilden.

Weber untersuchte ferner (3) die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Schwefelmetalle und fand, unter Anwendung des S. 78 beschriebenen Apparats, dafs die Zersetzung der Schwefelmetalle im Allgemeinen leichter als die der Oxyde und auch bisweilen unter Feuererscheinung erfolgt. Schwefelkies, Zinkblende, Schwefelwismuth, Realgar, Grauspiefsglanzerz, Bleiglanz werden sehr leicht und vollständig, letzterer unter Erglühen, zersetzt; Bleiglanz bildet zunächst ein braunrothes Product, wohl eine Verbindung von Chlorblei mit Schwefelblei, das dann zu reinem Chlorblei wird; Arsenikkies, Speiskobalt, Kobalt-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 107. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 395; f. 1857, 106. — (3) Berl. Acad. Ber. 1859, 325; J. pr. Chem. LXXVII, 65; Chem. Centr. 1859, 417; Instit. 1859, 297.

speise, Rothgültigerz werden leicht zersetzt, Bournonit, Fahlerz u. a. verhalten sich wie die übrigen Schwefelverbindungen. (Arsenmetalle wie Arsenikeisen, Kupfernickel u. a. werden schwieriger angegriffen.) Bei diesen Zersetzungen entstehen Chlormetalle und eine gelbe, Schwefel, Chlor und Phosphor enthaltende ölige Flüssigkeit, welche wohl zum gröfsten Theil aus Phosphorsulfochlorid PS_2Cl_3 (1) besteht. Letztere Verbindung wurde auch erhalten durch gelindes Erhitzen entsprechender Mengen Fünffach-Schwefelphosphor und Fünffach-Chlorphosphor; ein Gemenge von ihr und Halb-Chlorschwefel scheint sich bei dem Ueberleiten der Dämpfe von Fünffach-Chlorphosphor über erhitzten Schwefel zu bilden. Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Selenblei wurde neben Chlorblei eine röthliche selenhaltige Flüssigkeit erhalten, welche mit Wasser sich unter Abscheidung von Selen zersetzte; die Lösung enthielt u. a. auch Selenwasserstoff.

Schwefel.

E. Royer (2) beschrieb Versuche, die er über die Krystallisation des Schwefels aus Lösungsmitteln angestellt hat. Wir heben folgende hervor. Eine Auflösung von Stangenschwefel in Terpentinöl gab, nach dem Erhitzen bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels durch Ausgiefsen in ein kaltes Gefäfs rasch abgekühlt, lange prismatische, den bei dem Erstarren von geschmolzenem Schwefel entstehenden ähnliche Krystalle, bei langsamem Abkühlen aber nur rhombische Pyramiden. Bei anderen Versuchen, wo das die heifse Lösung enthaltende Gefäfs in kalter Luft mäfsiger rasch sich abkühlte, bildeten sich längliche Krystalle, welche Royer indefs doch nicht als eigentlich monoklinometrische betrachtete. Bei längerem Erhitzen von Schwefelblumen mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Quan-

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 754; Jahresber. f. 1855, 301 f. — (2) Compt. rend. XLVIII, 845; im Ausz. Rép. chim. pure I, 365.

tität Terpentinöl in einem Bad von siedender gesättigter Chlornatriumlösung wandelte sich die ganze Menge des Schwefels allmälig in prismatische Schwefelkrystalle um.

Schwefelsäure.

Geuther (1) hat sich mit der Electrolyse der Schwefelsäure beschäftigt. Wasserfreie Schwefelsäure ist selbst durch den von 14 Bunsen'schen Elementen gelieferten Strom unzersetzbar. Eine Mischung von 4 Th. wasserfreier Säure und 1 Th. destillirten Schwefelsäurehydrats (diese Mischung krystallisirt bei + 20°) läfst den electrischen Strom in geringem Grade hindurchdringen, am positiven Polende entwickelt sich Sauerstoffgas, am negativen kein Gas, aber hier zeigt sich etwas blaue Färbung. In einer Mischung von 3 Th. SO_3 und 1 Th. SO_3, HO ist die Sauerstoffentwicklung am positiven Pole stärker, am negativen Pole zeigt sich schwache Gasentwicklung, blaue Färbung und Geruch nach schwefliger Säure; mit zunehmender Temperatur der Flüssigkeit nimmt die Bildung der letzteren Säure und die Gasentwicklung zu, die blaue Färbung ab. Dieselben Erscheinungen zeigen sich noch deutlicher in einer Mischung von 2 oder 1 Th. SO_3 auf 1 Th. SO_3, HO. Geuther betrachtet die durch die blaue Färbung, Bildung einer Lösung von wenig Schwefel in wasserfreier Schwefelsäure, nachgewiesene Ausscheidung von Schwefel am negativen Polende als eine primäre, die Schwefelsäure als unter dem Einflufs des electrischen Stromes direct zu Schwefel und Sauerstoff zerfallend (2), die schweflige Säure als secundär durch Erwärmung jener blauen Lösung entstehend. Er erörtert, wefshalb er den Schwefel nicht als durch die reducirende Wirkung von primär ausgeschiedenem Wasserstoff frei geworden betrachtet (er selbst fand, dafs Schwefelsäurehydrat SO_3, HO

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 371; Sill. Am. J. [2] XXVIII, 281; Rép. chim. pure I, 288. Vgl. Jahresber. f. 1858, 26. — (2) Vgl. S. 35 ff.

bei 0^0 unter der Einwirkung eines electrischen Stroms längere Zeit nur Wasserstoff und Sauerstoff giebt und erst bei eintretender Temperaturerhöhung Schwefel ausgeschieden wird); ferner seine Ansicht darüber, weſshalb wasserfreie Schwefelsäure und Wasser, beide für sich schlechte Leiter, vermischt einen sehr guten Leiter geben. Schwefelsäure.

Geuther untersuchte ferner (1) das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure zu einigen Schwefelmetallen. Bei dem Zusammenbringen von trockenem Einfach-Schwefelkalium mit überschüssiger flüssiger wasserfreier Schwefelsäure tritt lebhafte Einwirkung unter Erhitzung ein, und es bilden sich saures schwefels. Kali und schweflige Säure ($5SO_3 + KS = KO, 2SO_3 + 4SO_2$); Bleiglanz verwandelt sich darin langsam in schwefels. Bleioxyd und gleichzeitig löst sich Schwefel in der wasserfreien Säure zu blauer Flüssigkeit ($2SO_3 + PbS = PbO, SO_3 + SO_2 + S$); natürliches Dreifach-Schwefelantimon löst sich rascher unter blauer Färbung, Bildung von schwefliger Säure und (beim Verdünnen der Flüssigkeit als basisches Salz sich ausscheidendem) schwefels. Antimonoxyd; ohne Einwirkung ist die wasserfreie Schwefelsäure auf Einfach-Schwefeleisen, Schwefelkies und Kupferkies.

Berthelot (2) hat die Versuche Baudrimont's (3), bei welchen sich eine Verbindung aus Schwefel und Kohlenstoff von der Zusammensetzung CS bilden soll, wiederholt, stets aber nur schon bekannte Gase — Kohlenoxyd, Wasserstoff, die in den Apparaten enthaltene Luft u. a. — erhalten, welchen eine Beimischung von Schwefelkohlenstoffdampf anscheinend eigenthümliche Eigenschaften ertheilte. Namentlich durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzten Bimsstein erhielt Berthelot nur Kohlenoxydgas, Schwefelkohlenstoff.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 177; J. pr. Chem. LXXVIII, 121. — (2) Instit. 1859, 353. — (3) Jahresber. f. 1857, 120.

das mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigt war, und der Bimsstein enthielt dann durch Wasser und dann noch durch Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzbare Schwefelmetalle; ebensolches Kohlenoxydgas wurde, nur in viel geringerer Menge, bei der Anwendung von Platinschwamm an der Stelle des Bimssteins erhalten.

Chlorschwefel.

In dem vorhergehenden Jahresberichte, S. 89 ff. wurde besprochen, dafs und wefshalb Carius den braunen s. g. Einfach-Chlorschwefel SCl als eine Mischung von Halb-Chlorschwefel S_2Cl (oder Sulfochlorthionyl $S_2S_2Cl_2$) und einer höheren Chlorverbindung des Schwefels SCl_2 oder S_2Cl_4 betrachtet. A. Wurtz (1) hatte hervorgehoben, dafs diese Betrachtungsweise es als möglich müsse erscheinen lassen, braunen Chlorschwefel mit gröfserem Chlorgehalt, als der Formel SCl entspricht, darzustellen. Nach neueren Untersuchungen von Carius (2) über die Chloride des Schwefels und deren Derivate ist dies in der That der Fall. Durch Einleiten von vollkommen trockenem Chlorgas in Chlorschwefel, der bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor gesättigt war, bei den im Folgenden angegebenen Temperaturen wurden Flüssigkeiten erhalten, in welchen die beigesetzten Schwefel- und Chlorgehalte gefunden wurden; zugefügt sind noch die für S_2Cl, SCl und SCl_2 sich berechnenden Procentgehalte :

	(S_2Cl	47,48 pC. S;	52,52 pC. Cl)	
bei + 20° gesättigt :		32,35 „ „	67,80 „ „	
bei + 6 bis 6°,4 gesättigt :		31,47 „ „	69,18 „ „	
	(SCl	31,13 „ „	68,87 „ „)	
bei + 0,4 bis + 1° gesättigt :		30,00 „ „	— „ „	
„ — 1,5 „ — 2°,5 gesättigt :		29,61 „ „	— „ „	
„ — 6 „ — 8° gesättigt :		27,98 „ „	71,67 „ „	
	(SCl_2	18,39 „ „	81,61 „ „)	

(1) Rép. chim. pure I, 13. — (2) Ann. Ch. Pharm. CX, 209; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 657; Ann. ch. phys. [3] LVII, 344; Rép. chim. pure I, 576.

Carius hat auch das Verhalten der Verbindungen von Chlor und Schwefel zu Methylalkohol, wie früher (1) zu Aethyl- und Amylalkohol, untersucht. Als reiner Methylalkohol (2) tropfenweise zu anfangs abgekühltem braunem Chlorschwefel, welcher nahezu die dem Aequivalentverhältnifs SCl entsprechende Zusammensetzung hatte, gesetzt wurde, trat lebhafte Einwirkung ein; bei dieser Operation, wo Carius auf 1 Aeq. der im braunen Chlorschwefel angenommenen Verbindung S_2Cl_4 nicht ganz 2 Aeq. $C_2H_4O_2$ einwirken liefs, entwickelten sich Chlorwasserstoff, schwefligs. Gas und Chlormethyldampf, eine geringe Menge Chlorthionyl $S_2O_2Cl_2$ ging über, und nach dem Erwärmen auf 80° blieb Halb-Chlorschwefel S_4Cl_2 rückständig. Es verhält sich somit auch hier, wie bei der Einwirkung auf andere Alkohole, der braune Chlorschwefel wie eine Mischung von S_4Cl_2 und S_2Cl_4, sofern der erstere Bestandtheil sich abscheidet und der zweite die Zersetzungen: Chlorschwefel.

$$S_2Cl_4 + C_2H_4O_2 = ClH + S_2O_2Cl_2 + C_2H_3Cl$$
und : $$S_2Cl_4 + 2\,C_2H_4O_2 = 2\,ClH + S_2O_4 + 2\,C_2H_3Cl$$

vor sich gehen läfst.

Carius hat weiter zur Prüfung seiner Ansicht, der s. g. Halb-Chlorschwefel sei als Sulfochlorthionyl oder

(1) Jahresber. f. 1858, 94 ff. — (2) Carius fand Wöhler's Verfahren (Jahresber. f. 1852, 559) zur Darstellung von reinem Methylalkohol, aus rohem Holzgeist erst oxals. Methyl zu bereiten und aus diesem den Methylalkohol abzuscheiden, bei grofser Unreinheit des rohen Holzgeistes nicht wohl anwendbar, da dann die Ausbeute an oxals. Methyl eine äufserst geringe ist. Er empfiehlt, durch Sättigen einer Lösung von Benzoësäure in überschüssigem Holzgeist mit Chlorwasserstoffgas, 2- bis 3 stündiges Digeriren im Wasserbade, Destilliren und Waschen des über 100° Uebergegangenen mit kaltem Wasser benzoës. Methyl zu bereiten, dieses durch 2- bis 3 stündiges Digeriren mit einer Lösung von wenig überschüssigem Natronhydrat in 3 bis 4 Th. Wasser, so dafs das Verdampfende zurückfliefst, bei 100° zu zersetzen, den Methylalkohol abzudestilliren und durch Rectification über Kalk und mehrtägiges Zusammenstellen mit entwässertem Blutlaugensalz von Wasser zu befreien.

Chlorschwefel. Schwefelsulfochlorid, $S_2S_2Cl_2$, zu betrachten, das Verhalten desselben zu Methylalkohol untersucht. Halb-Chlorschwefel wirkt auf Methylalkohol (letzterer wurde im Ueberschusse angewendet) energisch ein, und die Producte sind den bei Einwirkung auf Aethylalkohol (1) entstehenden ganz entsprechend : schweflige Säure, Chlorwasserstoff und Chlormethyldampf entwickeln sich, eine kleine Menge Methylmercaptan geht über, und im Rückstand sind, aufser sich ausscheidendem Schwefel, methylschweflige Säure und *schwefligs. Methyl* enthalten. Letzteres wurde durch wiederholte fractionirte Destillation isolirt. Es ist eine bei 121°,5 bei 755,4^{mm} Barometerstand siedende farblose leichtbewegliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_4H_6S_2O_6 = 2\,C_2H_3O, S_2O_4$, dem spec. Gew. 1,0456 bei 16°,2 (gegen das des Wassers von 4° als Einheit); die Dampfdichte wurde = 3,655 und 3,703 gefunden (für eine Condensation auf 4 Vol. berechnet sie sich zu 3,796); der Geruch ist, so lange noch keine Einwirkung feuchter Luft statt hatte, angenehm und dem des schwefligs. Aethyls ähnlich; es ist mit Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar, in Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Methylalkohol etwas löslich; es giebt mit wässerigen Lösungen von Kalihydrat oder kohlens. Alkalien rasch schwefligs. Salz und Methylalkohol, in seiner verdünnten Lösung in wasserfreiem Alkohol auf Zusatz einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge einer Lösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol einen Niederschlag von methylschwefligs. Kali; wird seine alkoholische Lösung mit wasserfreiem Ammoniakgas gesättigt und diese Flüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 140° erwärmt, so scheiden sich bei nachherigem langsamem Abkühlen blätterige Krystalle von neutralem schwefligs. Ammoniak ab, und die davon getrennte Flüs-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 94.

sigkeit enthält Methylamin ($2 C_2H_3O, S_2O_4 + 4 NH_3 = 2 NH_4O, S_2O_4 + 2 C_2H_5N$). Das *schwefligs. Aethyl* verhält sich gegen Wasser, wässerige und alkoholische Kalilösung ganz entsprechend wie die Methylverbindung, ebenso auch beim Erhitzen seiner mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung (bei der Anwendung von Aethylamin an der Stelle von Ammoniak entstehen schwefligs. Aethylamin und Diäthylamin); läfst man Phosphorsuperchlorid auf schwefligs. Aethyl einwirken, so entstehen unter starker Erhitzung Chlorthionyl, Phosphoroxychlorid und Chloräthyl ($2 C_4H_5O, S_2O_4 + 2 PCl_5 = S_2O_2Cl_2 + 2 C_4H_5Cl + 2 PO_2Cl_3$). — Die bei der Einwirkung von Halb-Chlorschwefel auf Aethyl-, Amyl- und Methylalkohol zuerst entstehenden gelben Flüssigkeiten sind nach Carius' Untersuchungen nur Gemenge von schwefligs. Aethern und Halb-Chlorschwefel. Chlorschwefel.

Weitere Untersuchungen von Carius (1) betreffen die Einwirkung des Chlorthionyls $S_2O_2Cl_2$ auf Alkohole. Das zu den Versuchen angewendete Chlorthionyl war durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Phosphorsuperchlorid dargestellt, und Carius theilt bezüglich dieser Darstellung seine Erfahrungen mit. Läfst man vollkommen wasserfreien Aethylalkohol zu abgekühltem Chlorthionyl tropfen, so erfolgt sehr heftige Einwirkung unter Entwicklung von reinem Chlorwasserstoff und es bildet sich schwefligs. Aethyl; in welchem Verhältnifs man Alkohol und Chlorthionyl auf einander einwirken läfst, hat keinen Einflufs auf die Natur der Zersetzungsproducte. Auf Methylalkohol wirkt das Chlorthionyl mit noch gröfserer Heftigkeit ein als auf Aethylalkohol; es bilden sich Chlorwasserstoff, schwefligs. Methyl und auch

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 93; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 164; Chem. Centr. 1859, 661; Ann. ch. phys. [3] LVII, 347; Rép. chim. pure I, 579.

Chlorschwefel.

etwas Chlormethyl und methylschweflige Säure. Läfst man 2 Aeq. Amylalkohol auf 1 Aeq. Chlorthionyl einwirken, so entstehen Chlorwasserstoff und schwefligs. Amyl; die letztere Verbindung, die bei der Destillation leicht zersetzt wird, erhält man hier mit nur schwacher Färbung und frei von Amylalkohol, wenn man durch das bei dieser Reaction resultirende flüssige Product bei etwa 150° längere Zeit einen Strom von trockenem Kohlensäuregas leitet. Die Einwirkung des Chlorthionyls auf einen Alkohol mit dem Radical R erfolgt entsprechend der Gleichung:

$$S_2O_2Cl_2 + 2\,RHO_2 = 2\,ClH + 2\,RO, S_2O_4;$$

und bei der Anwendung von Methylalkohol geht gleichzeitig vor sich die Zersetzung:

$$S_2O_2Cl_2 + 2\,C_2H_4O_2 = ClH + C_2H_3Cl + C_2H_3O, HO, S_2O_4.$$

Gerhardt und Chancel (1) hatten bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf äthylschwefligs. Salze eine als *chlorure éthylsulfureux* bezeichnete Verbindung $C_4H_5ClS_2O_4$ erhalten. Diese Verbindung wirkt auf Methylalkohol oder Amylalkohol bei dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120° ein, schwefligs. Doppeläther scheinen sich zu bilden, aber gleichzeitig tritt Chlorwasserstoff auf, welcher auf den Alkohol einwirkt, und das bei der letzteren Reaction entstehende Wasser wirkt auf den schwefligs. Aether zersetzend ein (2). Um die

(1) Jahresber. f. 1852, 434. — (2) Dieselbe Einwirkung geht, doch sehr langsam, auch in unverschlossenen Gefäfsen bei oft wiederholtem Erhitzen der Mischung zum Kochen vor sich; wenn man diese Mischung in einem Kolben, auf welchen ein aufsteigendes Kühlrohr und auf diesen ein Rohr mit einer die Feuchtigkeit absorbirenden Substanz gesteckt ist, an 6 bis 8 Tagen täglich mehrere Stunden zum Kochen erhitzt, bildet sich nur wenig Chlormethyl oder Chloramyl und der Rückstand enthält dann schwefligs. Methyläthyl oder schwefligs. Aethylamyl. Bei dem Erhitzen von Jodmethyl mit äthylschwefligs. Blei in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° (über 140° tritt völlige Zersetzung zu Schwefelblei, schwefliger Säure u. a. ein) bildet sich äufserst langsam neben Jodblei etwas schwefligs. Methyläthyl. Bezüglich Carius' Versuche, mittelst der von Kolbe als schwefligs. Kohlensuperchlorid, von

Bildung der Chlorwasserstoffsäure und damit die Zersetzung der schwefligs. Doppeläther zu verhüten, liefs Carius das *chlorure éthylsulfureux* auf Natriummethylat $C_2H_3NaO_2$ oder Natriumamylat $C_{10}H_{11}NaO_2$ in einer der des in Methyl- oder Amylalkohol gelösten Natriums entsprechenden Menge einwirken; es tritt hierbei Wärmeentwicklung ein und Chlornatrium scheidet sich aus; aus der davon getrennten Flüssigkeit erhält man das schwefligs. Methyläthyl durch Destillation und fractionirte Rectification des über 100⁰ Uebergegangenen, das schwefligs. Aethylamyl durch Verflüchtigen des noch beigemischten Amylalkohols, indem man durch die erhitzte Flüssigkeit einen Strom von Kohlensäuregas leitet. Die Bildung dieser schwefligs. Doppeläther erfolgt nach oder entsprechend der Gleichung Chlor-schwefel.

$$C_4H_5ClS_2O_4 + C_2H_3NaO_2 = NaCl + C_2H_3O,\ C_4H_5O,\ S_2O_4.$$

Das *schwefligs. Methyläthyl* C_2H_3O, C_4H_5O, S_2O_4 ist eine farblose, angenehm riechende, an der Luft unter Wasseraufnahme schweflige Säure entwickelnde Flüssigkeit, die bei 140 bis 141⁰,5 siedet, bei 18⁰ das spec. Gew. 1,0675 (gegen das des Wassers von 4⁰ als Einheit), die Dampfdichte 4,3045 ergab, und in ihrem chemischen Verhalten dem schwefligs. Methyl oder schwefligs. Aethyl ganz ähnlich ist. Das *schwefligs. Aethylamyl* C_4H_5O, $C_{10}H_{11}O$, S_2O_4 wurde als eine schwach-gelbliche ölige, unter theilweiser Zersetzung zwischen 210 und 225⁰ destillirende, in ihrem ganzen Verhalten dem schwefligs. Amyl ähnliche Flüssigkeit erhalten.

Auf Phenol wirkt das Chlorthionyl sehr heftig ein. Bringt man beide Substanzen in ätherischer Lösung zusammen und unterstützt die dann nur schwache Einwir-

Gerhardt als Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure benannten Verbindung einen Doppeläther der schwefligen Säure darzustellen, verweisen wir, da bestimmte Resultate nicht erzielt wurden, auf die Abhandlung.

Chlorschwefel. kung durch mehrtägiges Erwärmen der Mischung zu gelindem Sieden, so entwickeln sich anhaltend Chlorwasserstoff und schweflige Säure; der Rückstand färbt sich und wird zu einer braunvioletten dicken Flüssigkeit, die bei der Destillation kein schwefligs. Phenyl giebt.

Carius erörtert endlich noch, dafs für die mit seinen Untersuchungen über die Chloride des Schwefels in Zusammenhang stehenden Verbindungen eine rationelle Betrachtungsweise, welche sich allen bis jetzt bekannten Eigenschaften dieser Körper anschliefst und sie zu Einer Gruppe vereinigt, sich dann ergiebt, wenn man in dem Chlorthionyl, den Aethern und Aethersäuren der schwefligen Säure (diese zweibasisch als S_2O_4 betrachtet) das schon von Schiff (1) angenommene und als Thionyl benannte Radical S_2O_2 annimmt, welches in dieser Gruppe der schwefligen Säure dieselbe Rolle spielt, wie das Radical C_2O_2 in der Kohlensäuregruppe und das Radical S_2O_4 in der Schwefelsäuregruppe, und ebenso wie diese letzteren Radicale zweiatomig ist.

Gentele (2) hat seine Ansichten darüber mitgetheilt, dafs in den Verbindungen, die früher als durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die verschiedenen Chlorverbindungen des Schwefels entstehend beschrieben wurden (3), Salze anzunehmen seien, welche Chlorwasserstoff und eine aus Schwefel und Amid bestehende Base enthalten, und über Sulfamidbasen im Allgemeinen.

Selen-Verbindungen. R. Weber (4) machte Mittheilungen über Selenacichlorür und Selensäure-Alaun. Wird in den geschlossenen Schenkel einer knieförmig gebogenen Röhre trockenes Selenchlorür und darauf etwa ein gleiches Volumen seleniger

(1) Jahresber. f. 1857, 105. — (2) J. pr. Chem. LXXVIII, 145. — (3) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 892 ff. Vgl. Jahresber. f. 1850, 281; f. 1851, 325 f. — (4) Pogg. Ann. CVIII, 615; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 190; Rép. chim. pure II, 77; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 244.

Säure gebracht, der andere Schenkel der Röhre zugeschmolzen, durch Erwärmen der selenigen Säure und nachheriges Zutretenlassen der Dämpfe des Selenchlorürs Einwirkung eingeleitet, das in dem anderen Schenkel verdichtete Destillat zu der rückständigen selenigen Säure zurückgegossen und noch einmal von ihr abdestillirt : so erhält man *Selenacichlorür* SeOCl = SeO_2 + $SeCl_2$ als eine schwach gelblich gefärbte, bei etwa 220° siedende Flüssigkeit von 2,44 spec. Gew., die an feuchter Luft raucht und in Wasser leicht unter Bildung von Chlorwasserstoff und seleniger Säure löslich ist. (In trockenem schwefligs. Gas läfst sich das Selenchlorür erwärmen ohne dafs Einwirkung erfolgt.) Das Selenacichlorür bildet sich auch bei der Zersetzung des Selenchlorürs durch wenig Wasser (bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Selenchlorür bilden sich Chlorwasserstoff und Schwefelselen). Ein Selenacichlorid (Selensäure, worin Sauerstoff durch Chlor vertreten) liefs sich nicht erhalten (selenige Säure kann in einem Strome von Chlorgas ohne Veränderung sublimirt werden). Ein Selenacibromür liefs sich nicht darstellen. — *Selens. Thonerde-Kali* Al_2O_3, 3 SeO_3 + KO, SeO_3 + 24 HO wurde durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung in denen des gewöhnlichen Alauns ganz gleichen Krystallen erhalten, deren spec. Gewicht = 1,971; es ist in Wasser löslicher, als gewöhnlicher Alaun, bläht sich beim Erhitzen auf, giebt schon unter der Glühhitze mit den letzten Antheilen Wasser einen Theil der Selensäure (zu seleniger Säure und Sauerstoff zersetzt) und bei schwacher Glühhitze die mit der Thonerde verbundene Selensäure vollständig ab. Selen-Verbindungen.

Espenschied (1) hat die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorselen und eine dabei sich bildende, Selen und

(1) Aus Dessen Dissertation : Ueber das Stickstoffselen (Göttingen 1859) in Ann. Ch. Pharm. CXIII, 101; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 326; vorläufige Anzeige der Untersuchung durch Wöhler Ann. Ch. Pharm. CIX, 375; J. pr. Chem. LXXVII, 249; Chem. Centr. 1859, 446.

Selen-Verbindungen.

Stickstoff enthaltende Verbindung untersucht. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Ammoniakgas zu sublimirtem Chlorselen $SeCl_2$, so erfolgt heftige Einwirkung und man erhält nur freies Selen, Chlorammonium, Stickgas und Wasserstoffgas. Leitet man aber mit Wasserstoffgas verdünntes, vollkommen getrocknetes Ammoniakgas zu Chlorselen, das mittelst einer Kältemischung abgekühlt ist, so wird das letztere grün und dann allmälig unter bedeutender Volumvergröfserung zu einer braunen Masse (ist die Abkühlung und die Verdünnung des Ammoniakgases nicht hinreichend, so treten Explosionen ein; zur möglichsten, doch nie vollständig eintretenden, Zersetzung des Chlorselens läfst man dieses in einem langen weiten Glasrohr möglichst ausgebreitet sein). Wird die braune Masse sofort in viel Wasser geschüttet, so scheidet sich ein lebhaft ziegelrothes Pulver aus; von der (selenige Säure enthaltenden) Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet erwies sich dieses ziegelrothe, bei 40 bis 50° sich schwärzende Pulver als ein Gemenge von Stickstoffselen (welchem es die Fähigkeit, durch Schlag, Reiben oder Erwärmen mit starkem Knall zu explodiren, verdankt) und freiem Selen. Nach dem Ausziehen des letzteren mittelst Schwefelkohlenstoff oder besser Cyankaliumlösung bleibt das *Stickstoffselen* als ein orangegelbes, seine Farbe bei 150° nicht änderndes, beim leisesten Druck und bei dem Erwärmen auf 200°, ebenso beim Eintragen in trockenes Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas (im letzteren Falle bildet sich, wie beim Detoniren für sich, ein rother Rauch von Selen) oder beim Benetzen mit concentrirter Salzsäure explodirendes Pulver; dasselbe bildet bei dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Abscheidung von freiem Selen Ammoniak und selenige Säure, verhält sich ebenso zu Salpetersäure, in welcher es sich indessen vollständig löst, bildet mit Kalilauge erwärmt Ammoniak, selenigs. Kali und Selenkalium, löst sich in wässerigem unterschlorigs. Natron unter Entwickelung von

Selen-Verbindungen.

Stickgas zu selens. Natron, wird bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150 bis 160° vollständig zu Ammoniak, seleniger Säure und freiem Selen umgewandelt. Die von Espenschied für die Zusammensetzung dieses Körpers gefundenen Zahlen (im Mittel 83,69 pC. Se und 16,33 pC. N) entsprechen ziemlich nahe der Formel Se_2N; doch vermuthet Derselbe, da die bei der Zersetzung durch Erhitzen mit Wasser sich ausscheidende Menge Selen mit dieser Formel nicht in Einklang stand, auch bei der Einwirkung von Säuren stets Ammoniak gebildet wird und bei der Explosion stets deutlich der Geruch nach Selenwasserstoff bemerkbar ist, dafs dieser Körper Wasserstoff enthalten und vielleicht entsprechend der Formel Se_6N_3H zusammengesetzt sein möge. Eine analoge Tellurverbindung war nicht in entsprechender Weise hervorzubringen. Sublimirtes Chlortellur $TeCl_2$ absorbirt das Ammoniakgas viel ruhiger als Chlorselen (Abkühlung ist nicht nöthig) und wird unter bedeutendem Aufschwellen zu einer aus $TeCl_2 + 2NH_3$ bestehenden grüngelben Masse, die in trockener Luft nicht zerfliefst, in Wasser zu telluriger Säure und Chlorammonium zerfällt, in einem Glasrohr erhitzt Tellur, Chlorammonium, Chlorwasserstoff- und Stickgas giebt.

G. Little (1) hat einige *Selenmetalle* untersucht, für deren Darstellung er im Allgemeinen von der Voraussetzung ausging, sie möchten analoge Zusammensetzung wie die Schwefelverbindungen derselben Metalle haben. — Bei der Einwirkung von Selendampf auf rothglühendes Nickel trat unter Feuererscheinung Verbindung ein; das so erhaltene *Selennickel* ist ein silberweifser, matt-metallglänzender, krystallinischer (Formen des regulären Systems

(1) Aus Dessen Dissertation: On selenium and some of the metallic seleniets (Göttingen 1859) in Ann. Ch. Pharm. CXII, 211; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 121; J. pr. Chem. LXXIX, 254.

Selen-Verbindungen.

schienen bemerkbar zu sein), spröder, nicht magnetischer Körper von 8,462 spec. Gew. und der Zusammensetzung NiSe, verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, giebt bei starkem Erhitzen Selendämpfe aus, wird durch Wasser und verdünnte oder concentrirte Salzsäure nicht angegriffen, durch Salpetersäure langsam, durch Königswasser vollständig gelöst, schmilzt bei starker Glühhitze, giebt mit Borax geschmolzen eine schöne goldgelbe metallische Masse mit gestreifter Oberfläche. — Bei der Einwirkung von Selendampf auf glühendes Kobalt in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht *Selenkobalt*, eine spröde Masse von 7,647 spec. Gew. und der Zusammensetzung CoSe; es ist auch bei starker Hitze schmelzbar und gab unter Borax geschmolzen eine gelbe krystallinische metallische Masse. — Durch Ueberleiten von Selendampf über glühenden Eisendraht und Schmelzen des spröden Products mit überschüssigem Selen unter Borax wurde ein metallisch aussehendes, graulich-gelbes, leicht pulverisirbares, an der Luft sich veränderndes *Seleneisen* von 6,38 spec. Gew. und der Zusammensetzung Fe_2Se_3 erhalten. — Selendampf verbindet sich mit erhitztem Cadmium unter Feuererscheinung zu goldgelbem, metallisch-glänzendem, krystallinischem *Selencadmium*, das mit Borax geschmolzen eine graulich-schwarze, blätterige und krystallinische, leicht pulverisirbare Masse gab; das spec. Gew. wurde zu 8,789, die Zusammensetzung zu CdSe bestimmt. — *Selenzinn* $SnSe_2$, welches sich bei der Fällung von Zinnchlorid mittelst Selenwasserstoff bildet, entsteht auch unter Erglühen bei der Einwirkung von Selendampf auf geschmolzenes Zinn; die so resultirende zinnweiſse Masse ergab das spec. Gew. 5,133, zeigt Metallglanz und muscheligen Bruch, schmilzt leicht, wird durch Salzsäure nicht angegriffen, durch Salpetersäure leicht zersetzt, durch Königswasser leicht gelöst. — Das schon von Berzelius als silberweiſse Masse mit krystallinischem Bruche beschriebene, in der Hitze sich unter Feuererscheinung bildende *Selenwismuth*

ergab annähernd die Zusammensetzung $BiSe_2$ (gefunden wurden darin 66,79 pC. Bi), das spec. Gew. 7,406, wird durch Salzsäure nicht angegriffen, ist in verdünnter Salpetersäure nur wenig, in concentrirter Salpetersäure und in Königswasser leicht und vollständig löslich. — *Selenkupfer* CuSe, das sich bei dem Fällen von schwefligs. Kupferoxyd mittelst Selenwasserstoff bildet, entsteht auch bei dem Ueberleiten von Selendampf über erhitztes Kupferblech als grünlich-schwarze krystallinische Masse von 6,655 spec. Gew. — Bei Wiederholung der Berzelius'schen Versuche über *Selenquecksilber* wurde, durch Erhitzen von Quecksilber mit Selen, eine zu purpurfarbig oder violett glänzenden regulären Krystallen sublimirbare Verbindung erhalten, die das spec. Gew. 8,877 und die Zusammensetzung Hg_2Se ergab. — Für künstlich dargestelltes *Selenblei* wurde das spec. Gew. 8,154 bei einer der Formel PbSe nahe kommenden Zusammensetzung bestimmt. — Durch Erhitzen von Arsen mit geschmolzenem Selen wurde *Selenarsen* in Form einer metallglänzenden spröden, leicht zu schwarzem Pulver zerreibbaren Masse erhalten, welche das spec. Gew. 4,752 und 57,00 pC. As u. 43,03 pC. Se ergab. Selen-Verbindungen.

Luca (1) hat neue Untersuchungen über einen etwaigen Jodgehalt des Regenwassers veröffentlicht, welche, die Resultate seiner früheren Versuche (2) bestätigend, in dieser Beziehung negative Resultate ergaben. Auch Mène (3) kommt zu dem Resultat, daſs die Luft im normalen Zustande frei von Jod ist, und daſs das Auffinden von Jod in ihr nur auf einer zufälligen Beimischung desselben beruhte, wenn es nicht wegen Jodgehaltes der angewendeten Agentien nur ein scheinbares war. Jod.

(1) Compt. rend. XLIX, 170; Instit. 1859, 237; J. pharm. [3] XXXVI, 288. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 133; f. 1858, 97. — (3) Compt. rend. XLIX, 250, 502.

Jod. Ueber die Jodgewinnung in Schottland hat O. Krieg (1) Mittheilungen gemacht.

Commaille (2) hat Einiges über die Einwirkung der Wärme, des Lichtes und der Zeit auf alkoholische Jodlösung veröffentlicht.

Nach Ubaldini (3) wird bei dem Zusammenreiben von salpeters. Ammoniak und Jodkalium bei gewöhnlicher Temperatur und bei Luftzutritt unter gelber Färbung der Masse Jod frei, ebenso bei dem Zusammenreiben von Jodkalium mit käuflicher Borsäure. Salpeters. Ammoniak und solche Borsäure setzen auch aus einer concentrirten Jodkaliumlösung bei der Siedehitze Jod in Freiheit. Jod wird auch frei bei dem Erhitzen unter Luftzutritt von festem Jodkalium mit salpeters., schwefels., oxals., kohlens. oder salzs. Ammoniak, phosphors. Natron-Ammoniak, schwefels., salpeters., phosphors. oder bors. Natron, Chlornatrium, Chlorkalium oder Chlorcalcium, schwefels. Kali, schwefels. Magnesia, salpeters. Kalk, Borsäure oder Kieselsäure, doch bei sehr verschiedenen Temperaturen. Bei dem Erhitzen von Jodkalium mit Manganhyperoxyd wird das Jod vollständig ausgetrieben (4), bei dem Erhitzen von Bromkalium mit Manganhyperoxyd das Brom nur theilweise. Cantù's Angabe, daſs das Jodkalium in starker Hitze in einem Strome von trockenem Stickgas zersetzt werde, fand sich nicht bestätigt.

Brom. W. Wallace (5) fand in 3 Versuchen, wo er den Bromgehalt von Bromarsen durch Ausfällen mit Silberlösung bestimmte, von As = 75 und Ag = 107,97 ausgehend, Br = 79,71 bis 79,76, im Mittel = 79,74. Vgl. auch S. 3.

(1) Aus d. Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure III, 232 in Dingl. pol. J. CLIV, 374. — (2) J. pharm. [3] XXXV, 409. — (3) Cimento IX, 186; Compt. rend. XLIX, 306; Instit. 1859, 270; J. pharm. [3] XXXVI, 292. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 123. — (5) Phil. Mag. [4] XVIII, 279; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 26; J. pr. Chem. LXXIX, 380.

Bezüglich des Verhaltens des Broms gegen Lackmuspapier hebt H. Reinsch (1) hervor, dafs — unähnlich dem Verhalten des Chlors gegen Lackmuspapier, welches durch ersteres gebleicht wird ohne dafs sich die Farbe durch Ammoniak wieder hervorrufen läfst — feuchtes Lackmuspapier durch Bromdampf bei kürzerer Einwirkung desselben und durch mit Wasser verdünnte weingeistige Bromlösung zwar gebleicht wird, nach dem Befeuchten mit Ammoniak aber die frühere Farbe wieder annimmt, auch nach dem Benetzen mit solcher Lösung der Luft längere Zeit ausgesetzt in Folge der Bildung von Bromwasserstoff roth gefärbt wird. Brom.

Nach J. Spiller (2) verhält sich Brom gegen eine kalte Lösung von überschüssigem salpeters. Silberoxyd ganz ebenso, wie dies Balard vom Chlor angiebt (3); die eine Hälfte des zugesetzten Broms scheidet sich als Bromsilber ab, während die andere als eine stark bleichende Verbindung (unterbromige Säure) gelöst bleibt.

Bei Versuchen von Merz, welche Bolley (4) mittheilt, fand sich Graham's Angabe bestätigt, dafs bei 100° getrocknetes Kalkhydrat kein Chlor aufzunehmen vermag. Als Chlorgas in Wasser, welches frisch gefällten kohlens. Baryt oder kohlens. Kalk enthielt, eingeleitet wurde, entwich Kohlensäure und die Flüssigkeit nahm einen dem des Chlorkalkes ähnlichen Geruch an; die nach vorgängigem Erwärmen filtrirte Flüssigkeit liefs einen aus Chlorbaryum und chlors. Baryt respect. aus Chlorcalcium und chlors. Kalk bestehenden Rückstand. Chlor.

J. Schiel (5) hat über die Darstellung und die Eigenschaften der chlorigen Säure Mittheilungen gemacht. Chlorige Säure.

(1) N. Jahrb. Pharm. XI, 269. — (2) Aus d. Chemical News, 31. Dec. 1859, in Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 143. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 621 f. — (4) Aus d. Schweizer. polytechn. Zeitschr. IV, 82 in Dingl. pol. J. CLIII, 358. — (5) Ann. Ch. Pharm. CIX, 317; N. Jahrb. Pharm. XI, 257; Dingl. pol. J. CLII, 377; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 598; J. pr. Chem. LXXVII, 478.

Chlorige Säure.

Er fand, dafs man bei der Darstellung dieser Säure nach der von Millon gegebenen Vorschrift in viel gröfserem Mafsstab, als Dieser für zulässig hielt, arbeiten und stärker als nur auf 50⁰ erhitzen kann. Er wendet ein Gemenge an von 2 Th. chlors. Kali, 3 Th. Salpetersäure von 1,30 spec. Gew., 0,6 bis 0,8 Th. Rohrzucker (statt der von Millon empfohlenen Weinsäure) und 3 bis 4 Th. Wasser, bringt dasselbe (es ist nicht nöthig, den Zucker oder das chlors. Kali vorher zu pulvern) in eine in einem Wasserbade stehende Flasche, so dafs der aufserhalb des Wasserbades befindliche Hals der Flasche durch die bei dem Erwärmen ausgedehnte Flüssigkeit zur Hälfte erfüllt wird, und erwärmt das Wasserbad bis 60⁰ (auch bei 100⁰ kam hier keine Explosion vor, aufser wenn die chlorige Säure gleichzeitig aus zwei Entwicklungsflaschen bereitet und in dieselbe Absorptionsflasche geleitet wurde). Bei 8 bis 10⁰ nimmt Wasser über das Zehnfache seines Volums an chloriger Säure auf; die Lösung ist tief-gelbroth, läfst sich ziemlich lange ohne Zersetzung aufbewahren, hat stark bleichende Wirkung (die gesättigte Flüssigkeit nahezu die 14fache Bleichkraft als gesättigtes Chlorwasser) und energisches Oxydationsvermögen (fein zertheilter amorpher Phosphor löst sich darin fast augenblicklich). Gasförmige chlorige Säure zersetzt sich im Sonnenlichte sehr schnell, im zerstreuten Lichte langsamer; Anwesenheit einer Spur Feuchtigkeit scheint die Zersetzung zu befördern. — Von den Salzen der chlorigen Säure bespricht Schiel als das bemerkenswertheste das Bleisalz. Dasselbe hat nicht nur die von Millon angegebene Eigenschaft, mit Schwefel gemengt den letzteren beim Reiben zu entzünden, sondern gröfsere Quantitäten von Gemengen dieses Salzes mit Schwefel oder Schwefelverbindungen electronegativer Metalle entzünden sich beim Aufbewahren nach einiger Zeit unter Explosion von selbst (die Zersetzung der chlorigs. Salze durch die Kohlensäure der Luft wirkt hierbei mit). Für die Darstellung des Bleisalzes neu-

Chlorige Säure.

tralisirt man die concentrirte wässerige Lösung der Säure mit Baryt oder wohlfeiler mit Kalkmilch, so dafs die Flüssigkeit noch schwach sauer bleibt, fällt die filtrirte Flüssigkeit mit salpeters. Bleioxyd (war die Lösung der chlorigen Säure concentrirt, so kann man aus 1 Liter derselben bis zu 140 Grm. chlorigs. Bleioxyd erhalten; aus einer 50 bis 60° warmen Lösung des Kalksalzes gefällt scheidet sich das chlorigs. Bleioxyd in etwas gröfseren Krystallschuppen aus, als bei Fällung in der Kälte) und wascht das ausgeschiedene chlorigs. Bleioxyd mit warmem destillirtem Wasser. Dieses Salz explodirt schon bei 100°, wenn längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt. Wendet man zur Neutralisation der chlorigen Säure Kali an, so erhält man zuweilen ein grünlichgelbes Salz, dessen Zusammensetzung indessen auch = PbO, ClO_3 gefunden wurde und welches auch sonst ganz die Eigenschaften des gelben Salzes hat. Aus der vom Bleisalz abfiltrirten Mutterlauge setzen sich nach einiger Zeit an den Wandungen der Gefäfse kleine gelbliche, in Wasser ziemlich schwierig lösliche, mit Schwefel zusammengerieben verpuffende Krystalle ab, die einmal die Zusammensetzung $2(PbO, ClO_3) + PbCl$, gewöhnlicher eine der Formel $3(PbO, ClO_3) + 2PbCl + \frac{1}{2}PbO$ entsprechende ergaben (das $\frac{1}{2}PbO$ hält Schiel für zufällige Beimengung).

Schiel hat ferner (1) die Einwirkung der chlorigen Säure auf organische Substanzen untersucht. Bezüglich der Angaben, welche Disposition der Apparate er dafür, diese Einwirkung vor sich gehen zn lassen, als die zweckmäfsigste erkannte, verweisen wir auf die Abhandlung, und heben nur hervor, dafs bei der Untersuchung der Einwirkung gasförmiger chloriger Säure auf organische Substanzen Vorsicht stets geboten ist, da Verpuffungen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 73; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 8; J. pr. Chem. LXXIX, 252.

Chlorige Säure.

und selbst Explosionen eintreten können (läſst man die gasförmige Säure von wasserfreiem Glycerin absorbiren, so findet nach einiger Zeit eine, doch nicht das Gefäſs zerschmetternde, Explosion statt; von da an wird die chlorige Säure reichlich absorbirt und ihre Einwirkung auf das Glycerin geht selbst im directen Sonnenlicht nur langsam von statten). Statt der gasförmigen oder wässerigen Säure läſst sich manchmal bequemer das chlorigs. Bleioxyd unter Zusatz von Schwefelsäure anwenden. — Bei der Einwirkung von chloriger Säure auf Aethyl- oder Amylalkohol entstehen (rascher im Sonnenlicht als im Schatten) die Aether, welche das Radical des angewendeten Alkohols und das correspondirende Säureradical enthalten (essigs. Aethyl und valerians. Amyl; $2\,C_4H_6O_2 + ClO_3 = C_8H_8O_4 + 3\,HO + HCl$). — Harnstoff löst sich in wässeriger chloriger Säure unter Entwickelung von Kohlensäure nnd wahrscheinlich von Stickoxydul; die mit so viel chloriger Säure, daſs bei mäſsigem Erwärmen schwachgrünliche Färbung bleibt, versetzte Flüssigkeit, hinterläſst bei 100° abgedampft eine krystallinische Masse, die aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt an der Luft zerflieſsliche flache Säulen und Tafeln giebt. Die Zusammensetzung dieser Substanz — die bei 165° unter reichlicher Ammoniakentwickelung siedet und deren wässerige Lösung aus Silberlösung Chlorsilber ausscheidet — wurde der Formel $C_2H_8N_3ClO_2$ nahe entsprechend gefunden (für die Bildung derselben giebt Schiel die Gleichung: $2\,C_2H_4N_2O_2 + ClO_3 = C_2H_8N_3ClO_2 + C_2O_4 + NO$). Das Verhalten dieses Körpers bietet der Annahme, daſs er eine Verbindung von Harnstoff mit Chlorammonium sei ($C_2H_8N_3ClO_2 = C_2H_4N_2O_2 + NH_4Cl$) wenig Stütze (eine solche Verbindung konnte durch Zusammenkrystallisiren gleicher Aequivalente beider Substanzen nicht erhalten werden); seine weingeistige Lösung giebt mit Salpetersäure sogleich einen in kaltem Alkohol kaum löslichen Niederschlag von Krystallschüppchen, die mit Weingeist

gewaschen und getrocknet weiſs-perlmutterglänzend und chlorhaltig sind. — Harnsäure löst sich in wässeriger chloriger Säure ohne Gasentwickelung; die mit so viel chloriger Säure, bis vollständige Lösung und schwachgrünliche Färbung eingetreten ist, versetzte Flüssigkeit läſst bei 100° eingedampft eine weiſse Masse, die bei dem Umkrystallisiren aus heiſsem 90 procentigem Alkohol weiſse perlmutterglänzende Schüppchen giebt. Dieser Körper ist wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heiſsem Alkohol; seine stark sauer reagirende wässerige Lösung giebt nach der Neutralisation mit kohlens. Kali oder kohlens. Natron auf Zusatz von salpeters. Baryt oder salpeters. Bleioxyd einen krystallinischen, auf Zusatz von salpeters. Silberoxyd einen käsigen Niederschlag (der mit Blei- oder Silbersalz hervorgebrachte Niederschlag ist in kochendem Wasser nicht löslich). Schiel fand die Zusammensetzung dieses vorläufig als *Chloralursäure* bezeichneten Körpers (nach dem Trocknen bei 100°) der Formel $C_{14}H_{11}N_6ClO_{11}$ entsprechend. Neben der Chloralursäure bilden sich auch noch andere Producte. Den zuerst aus heiſsem Alkohol sich ausscheidenden Chloralursäurekrystallen hängt ein bei 100°, langsamer auch bei längerem Liegen an der Luft, unter Murexidbildung sie röthender Körper an, dessen Zusammensetzung nur wenig von der der Chloralursäure abzuweichen scheint. War bei dem Auflösen der Harnsäure die chlorige Säure im Ueberschusse angewendet worden, so erhält man aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation bei dem Verdunsten des Alkohols einen amorphen gelben und einen rothbraunen würfelförmig krystallisirenden Körper; die Bildung dieser beiden chlorhaltigen Substanzen läſst sich zwar nicht völlig vermeiden aber doch ziemlich beschränken, wenn man der Harnsäure nur eine zur Lösung derselben unzureichende Menge wässeriger chloriger Säure zusetzt und die Flüssigkeit vor dem Abdampfen von der ungelösten Harnsäure abfiltrirt.

Chlorige Säure.

Chlorwasserstoff.

H. E. Roscoe und W. Dittmar (1) haben die Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser untersucht. Wir müssen bezüglich der von ihnen angewendeten Methoden und Apparate auf die Abhandlung verweisen, und geben hier nur die Endresultate dieser Untersuchung.

Eine erste Versuchsreihe wurde ausgeführt um festzustellen, welche Beziehung zwischen dem Druck, unter welchem Chlorwasserstoffgas steht, und der Menge dieses Gases besteht, welche durch Wasser bei 0° aufgenommen werden kann. 1 Grm. Wasser absorbirt nach diesen Versuchen bei 0° *G* Grm. Chlorwasserstoff, wenn der Partialdruck des Gases (die Tension des feuchten Gases *minus* der Tension des Wasserdampfes bei 0°) einer Quecksilbersäule von *P* Meter Höhe äquivalent ist.

P	*G*	*P*	*G*	*P*	*G*	*P*	*G*
0,06	0,613	0,25	0,724	0,60	0,800	1,00	0,856
0,10	0,657	0,30	0,738	0,70	0,817	1,10	0,869
0,15	0,686	0,40	0,763	0,80	0,831	1,20	0,882
0,20	0,707	0,50	0,782	0,90	0,844	1,30	0,895

Die Auflöslichkeit des Chlorwasserstoffs nimmt somit mit der Verstärkung des Drucks nur sehr wenig und nicht entfernt dem Henry'schen Gesetz entsprechend zu. Auch die Annahme, ein Theil des Chlorwasserstoffs sei in der wässerigen Lösung mit dem Wasser nach bestimmtem Verhältnifs verbunden und nur der Rest absorbirt, ist nach den für niedrigeren Druck (*P* kleiner 0,60) erhaltenen Resultaten unzulässig; doch ist ein Theil des in wässeriger Lösung von 0° enthaltenen Chlorwasserstoffs allerdings von dem Drucke ganz unabhängig, da bei anhaltendem Durchleiten von trockener Luft (2) bei 0° durch bei dieser

(1) Chem. Soc. Qu. J. XII, 128; Ann. Ch. Pharm. CXII, 327; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 152; Rép. chim. pure I, 479; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 492. — (2) Domonte's Angabe (Rép. chim. appliquée I, 406), dafs sich Salzsäure, welche mit schwefliger Säure oder Chlor verunreinigt ist, von diesen Verunreinigungen mittelst Durchleiten eines Stromes von Kohlensäuregas befreien lasse ohne ihre Stärke zu ändern, ist, was das letztere betrifft, wohl hiernach zu berichtigen.

Temperatur gesättigte Salzsäure bald ein Punkt eintritt, von wo aus die Zusammensetzung der Flüssigkeit constant bleibt (sie enthält dann auf 1 Grm. Wasser nahezu 0,33 Grm. Chlorwasserstoff). Chlorwasserstoff.

Eine zweite Versuchsreihe betraf die Beziehung zwischen der bei constantem Druck von Wasser absorbirten Menge Chlorwasserstoff und der Temperatur, bei welcher die Absorption stattfindet. Bei einem Barometerstand von 0,760 Meter und einer Temperatur von t^0 absorbirt 1 Grm. Wasser *G* Grm. Chlorwasserstoff :

t	*G*	*t*	*G*	*t*	*G*	*t*	*G*
0	0,825	16	0,742	32	0,665	48	0,603
4	0,804	20	0,721	36	0,649	52	0,589
8	0,783	24	0,700	40	0,633	56	0,575
12	0,762	28	0,682	44	0,618	60	0,561

Chlorwasserstoff verhält sich bezüglich seiner Absorption in Wasser auch in der Beziehung von anderen Gasen verschieden, dafs er bei dem Sieden der wässerigen Lösung nicht vollständig ausgetrieben wird, sondern dafs hierbei ein Zeitpunkt eintritt, von wo an Wasser und Gas in demselben Verhältnisse weggehen und der Rückstand eine constante Zusammensetzung hat. Bineau hatte den Chlorwasserstoffgehalt dieser Salzsäure von constantem Siedepunkt und bei dem Sieden constant bleibender Zusammensetzung der Formel ClH + 16 HO sehr nahe entsprechend gefunden, und weiter beobachtet, dafs diese Säure bei längerem Stehen an trockener Luft die Zusammensetzung ClH + 12 HO annimmt. Dafs die Betrachtung dieser beiden wässerigen Salzsäuren als wahrer chemischer Verbindungen nach bestimmten Proportionen nicht zulässig ist, zeigen Roscoe und Dittmar durch den Nachweis, dafs die Zusammensetzung derselben je nach verschiedenen physikalischen Umständen sich und zwar stetig ändert. Der Chlorwasserstoffgehalt des Rückstandes, welcher bei längerem Sieden von wässeriger Salzsäure bleibt und seine Zusammensetzung nicht mehr ändert, ist je nach dem Druck, unter welchem das Sieden

Chlorwasserstoff.

erfolgt, wechselnd; er beträgt, wenn der Druck *P* Metern Quecksilberhöhe entspricht :

P	pC. ClH	P	pC. ClH	P	pC. ClH	P	pC. ClH
0,05	23,2	0,5	21,1	1,0	19,7	2,0	18,5
0,1	22,9	0,760	20,24	1,5	19,0	2,5	18,0

Und der Chlorwasserstoffgehalt von Salzsäure, die durch längere Einwirkung trockener Luft (Hindurchleiten derselben) constantbleibende Zusammensetzung angenommen hat, ist auch, je nach der Temperatur, wechselnd; er beträgt für die Temperatur t^0 :

t	pC. ClH	t	pC. ClH	t	pC. ClH	t	pC. ClH
0	25,0	30	24,1	60	23,0	90	21,4
10	24,7	40	23,8	70	22,6	100	20,7
20	24,4	50	23,4	80	22,0	110	20,2 (?)

Roscoe und Dittmar heben noch hervor, dafs eine bemerkenswerthe Beziehung zwischen den durch fortgesetztes Sieden unter verschiedenem Druck und den durch Einwirkung eines trockenen Luftstromes entstandenen Säuren existirt. Sie fanden nämlich, dafs eine wässerige Salzsäure, welche unter einem bestimmten Druck unverändert, also bei einer gewissen constanten Temperatur siedet, identisch ist mit derjenigen, welche unter gewöhnlichem Druck bei derselben Temperatur durch einen trockenen Luftstrom keine Aenderung in der Zusammensetzung erleidet. Sie stellen, um dies darzuthun, zusammen einerseits (unter I) den Druck in Metern (*P*), unter welchem Salzsäure vom constanten Siedepunkt *S* den angegebenen Chlorwasserstoffgehalt nach ihren Versuchen hat, und andererseits (unter II) den einer Säure, welche durch anhaltendes Durchleiten von trockener Luft bei t^0 constante Zusammensetzung angenommen hat, zukommenden Chlorwasserstoffgehalt :

I			II	
P	S	pC. ClH	t	pC. ClH
0,10	61-62°	22,8	62°	22,9
0,21	76-77	22,1	77	22,2
0,30	84-85	21,7	85	21,7
0,38	91	21,8	91	21,4
0,49	97	20,9	98	21,1
0,62	103	20,6	?	?

Roscoe und Dittmar erörtern noch, dafs, wenn einerseits die Annahme zweier Chlorwasserstoffhydrate ClH + 16 HO und ClH + 12 HO unzulässig ist, andererseits auch die Betrachtung der wässerigen Salzsäure als einer blofsen Mischung von Wasser und flüssigem Chlorwasserstoff mit allen Erfahrungen über die Dampfspannung und den Siedepunkt gemischter Flüssigkeiten in Widerspruch stehen würde. Sie halten die Annahme für unabweisbar, dafs zwischen den Moleculen des Wassers und des Chlorwasserstoffs Anziehungen bestehen, welche, wenn auch nicht zu eigentlichen chemischen Verbindungen Veranlassung gebend, doch wesentlich verschieden sind von den Kräften, welche die meisten übrigen Gase in ihrer wässerigen Lösung festhalten. Das Resultat ihrer Versuche über die Absorption des Chlorwasserstoffs in Wasser glauben sie durch den, als rein empirischen Ausdruck derselben aufzufassenden Satz resumiren zu können : für jede Temperatur giebt es ein bestimmtes Chlorwasserstoffhydrat, dessen Existenz an eben diese Temperatur geknüpft ist. Chlorwasserstoff.

Von Versuchen, welche H. Reinsch (1) zur Isolirung des Fluors anstellte, erwähnen wir, dafs er bei dem Erhitzen von Kryolith, Bleihyperoxyd und trockenem zweifach-schwefels. Kali in einer Glasretorte ein farbloses, durchdringend nach salpetriger Säure riechendes, von Wasser nur wenig absorbirbares (es schied sich dabei keine Kieselsäure ab; es bildete sich etwas Flufssäure) Gas erhielt, welches der Hauptsache nach aus Sauerstoff bestand, dem nach Reinsch's Vermuthung gasförmiges Fluor beigemischt war. Fluor.

Luboldt (2) empfiehlt zur Darstellung reiner starker Flufssäure zum Gebrauche in chemischen Laboratorien, Kryolith mittelst Schwefelsäurehydrat in der Wärme zu Fluorverbindungen.

(1) N. Jahrb. Pharm. XII, 1. — (2) J. pr. Chem. LXXVI, 330.

Fluorverbindungen.

zersetzen; der Apparat läfst sich nach beendeter Entwicklung der Flufssäure, wenn man ihn auseinander nimmt während der Rückstand noch flüssig ist, sehr leicht reinigen. Einen verbesserten Apparat zur Darstellung chemisch-reiner Flufssäure beschrieb Briegleb (1).

Marignac (2) hat ausgedehnte chemisch-krystallographische Untersuchungen über Fluorverbindungen veröffentlicht, darunter auch das Speciellere über den Isomorphismus der Fluorsilicium- und der Fluorzinn-Doppelsalze, durch welchen für das Fluorsilicium die Formel $SiFl_2$, für das Silicium das Atomgewicht Si = 14 aufser Zweifel gesetzt ist (3). Wir stellen hier Alles auf Fluorverbindungen Bezügliche zusammen.

Fluorammonium NH_4Fl krystallisirt aus mit Ammoniak übersättigter wässeriger Flufssäure über Aetzkalk in dünnen hexagonalen Blättern oder leicht zerbrechlichen hohlen hexagonalen Prismen; die Krystalle sind ziemlich zerfliefslich und eine genauere Bestimmung ihrer Form war nicht möglich. *Fluorammonium-Fluorwasserstoff* NH_4Fl, HFl bildet nur wenig zerfliefsliche Krystalle, rhombische Prismen von 91°50′ mit der basischen Endfläche, manchmal auch mit Abstumpfungen der Prismakanten; das Salz ist mit der correspondirenden Kaliumverbindung nicht isomorph. — Aus der Mutterlauge von einer Darstellung von Fluornatrium mit etwas schwefelsäurehaltiger Flufssäure krystallisirte eine *Verbindung von Fluornatrium mit schwefels. Natron* in kleinen hexagonalen Blättchen, anscheinend 0R . + R . — ½R . — 2R (R : R in den Endkanten = 78°, 0R : + R = 116°11′, 0R : — ½R = 134°31′, 0R : — 2R = 103°49′), welche die Zusammensetzung $NaFl + 2(NaO, SO_3)$ ergab und sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren liefs.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 380; Dingl. pol. J. CLIV, 192; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 943. — (2) Ann. min. [5] XV, 221. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 144.

Fluorsiliciumammonium $3 NH_4Fl, 2 SiFl_2$ krystallisirt aus der mit überschüssigem Fluorammonium versetzten Lösung von Fluorsiliciumammonium $NH_4Fl, SiFl_2$ in manchmal würfelförmig erscheinenden, doppeltbrechenden quadratischen Krystallen $\infty P \,.\, 0P$ (selten zeigt sich $\infty P \infty$), welche bei dem Erhitzen sich ohne zu schmelzen verflüchtigen. — *Fluorsiliciumlithium* läſst sich leicht in groſsen Krystallen, $LiFl, SiFl_2 + 2HO$ erhalten; diese sind monoklinometrisch, zeigen die Flächen $\infty P \,.\, 0P \,.\, (P\infty) \,.\, + P\infty \,.\, + \frac{1}{3}P\infty \,.\, - P\infty$ ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 83^0 38'$, $(P\infty) : (P\infty)$ daselbst $= 55^0 20'$, $0P : \infty P = 108^0 14'$, $0P : + P\infty = 96^0 36'$, $0P : - P\infty = 139^0 42'$); die Krystalle sind ziemlich deutlich spaltbar parallel $+ P\infty$, weniger deutlich parallel $0P$, sie verwittern an der Luft langsam, werden bei 100^0 wasserfrei (bei dem Eindampfen der Lösung in höherer Temperatur scheidet sich ein weniger oder kein Wasser enthaltendes Salz aus). — *Fluorsiliciumstrontium* bildet kleine monoklinometrische Krystalle $SrFl, SiFl_2 + 2HO$, mit den Flächen $\infty P \,.\, 0P$ und (selten) $+ P\infty$ ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 84^0 16'$, $0P : \infty P = 103^0 30'$, $0P : + P\infty = 123^0 0'$). Dieselbe Form hat wahrscheinlich auch das *Fluorsiliciumcalcium* $CaFl, SiFl_2 + 2HO$, welches indessen nicht in deutlichen Krystallen erhalten wurde. — *Fluorsiliciumblei* kann mit verschiedenem Wassergehalte krystallisiren (es bildet leicht übersättigte Lösungen, die bis zum vollständigen Eintrocknen syrupartig und dann gummiartig bleiben); $PbFl, SiFl_2 + 2HO$ bildet monoklinometrische Krystalle $\infty P \,.\, 0P$, selten mit $\infty P\infty$ und $+ P\infty$ ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 71^0 48'$, $0P : \infty P\infty = 103^0 44'$, $0P : \infty P = 98^0 0'$, $0P : + P\infty = 127^0 55'$); $PbFl, SiFl_2 + 4HO$ bildet auch monoklinometrische Krystalle mit den Flächen $0P \,.\, \infty P \,.\, \infty P2 \,.\, \infty P\infty \,.\, - P \,.\, + P \,.\, + 2P\infty$ u. a. ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 64^0 46'$, $\infty P2 : \infty P2$ daselbst $= 103^0 30'$, $+ P : + P$ daselbst $= 100^0 2'$, $- P : - P$ daselbst

Fluorverbindungen.

Fluorverbindungen. = 101°23′, 0 P : ∞P∞ = 91°30′, 0 P : + P = 130°29′, 0P : — P = 131°24′, 0P : + 2 P∞ = 128°6′; die Krystalle sind parallel 0P leicht, parallel (∞P∞) weniger deutlich spaltbar). — *Fluorsiliciumzink* ZnFl, $SiFl_2$ + 6 HO krystallisirt in hexagonalen Combinationen ∞P2 . R, manchmal mit 0R (R : R in den Endkanten = 127°16′; die Krystalle sind deutlich spaltbar parallel ∞P2); mit ihm ist isomorph das *Fluorsiliciumnickel* NiFl, $SiFl_2$ + 6 HO (es zeigt manchmal auch — 2R; R : R in den Endkanten = 127°34′, — 2 R : — 2R daselbst = 97°10′). Auch das *Fluorsiliciumkupfer* bildet in der Kälte leicht verwitternde hexagonale Krystalle ∞P2 . R (R : R in den Endkanten = 125°30′) von der Zusammensetzung CuFl, $SiFl_2$ + 6 HO; bei ungefähr 50° bildet es hingegen monoklinometrische Krystalle CuFl, $SiFl_2$ + 4 HO (mit Rücksicht auf die analoge Zinnverbindung deutet Marignac die beobachtete Combination als — P∞ . ∞P . (∞P∞) . (P∞); er fand ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 127°0′, (P∞) : (P∞) daselbst = 138°0′, ∞P : — P∞ = 132°30′). — *Fluorsiliciumsilber* bildet Krystalle AgFl, $SiFl_2$ + 4 HO, die so zerfliefslich sind, dafs ihre Form sich nicht bestimmen liefs, schon unter 100° schmelzen, aber ihren Wassergehalt nur unter gleichzeitiger Zersetzung verlieren.

Fluortitanammonium NH_4Fl, $TiFl_2$ krystallisirt aus einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Titansäure in Flufssäure; es bildet undeutliche rhomboëdrische Krystalle (R : R in den Endkanten = 107 bis 108°). Aus der mit Fluorammonium versetzten Lösung dieses Doppelsalzes krystallisirt die Verbindung 3 NH_4Fl, 2 $TiFl_2$ in doppeltbrechenden würfelähnlichen quadratischen Krystallen ∞P . 0P; sie ist der entsprechenden Siliciumverbindung (S. 107) isomorph. — *Fluortitankalium* KFl, $TiFl_2$ + HO krystallisirt in dünnen, meistens achteckigen Blättchen, monoklinometrischen Combinationen 0P . ∞P . ∞P∞ . (∞P∞) . (P∞) . — ½P . + ⅓P∞ u. a. (∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 91°6′, 0P : ∞P∞ = 98°42′,

$0P : \infty P = 96^{0}12'$, $0P : (P\infty) = 115^{0}40'$). — *Fluortitannatrium* NaFl, $TiFl_2$ läfst sich bei sehr langsamem Verdunsten seiner Lösung in erkennbaren Krystallen erhalten, hexagonalen Prismen mit undeutlicher Begrenzung an den Enden. Nach diesem Doppelsalze krystallisirt, wenn die Lösung einen Ueberschufs von Fluornatrium und Flufssäure enthält, eine Verbindung 3 NaFl, HFl, 2 $TiFl_2$ in kleinen glänzenden rhombischen Combinationen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P . P . 2 \breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 125^{0}20'$; P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = $141^{0}48'$, im makrodiagonalen Hauptschnitt = $101^{0}28'$, $\infty P : P = 135^{0}26'$, $\infty \breve{P} \infty : 2 \breve{P} \infty = 133^{0}0'$). — *Fluortitanstrontium* SrFl, $TiFl_2$ + 2 HO bildet kleine glänzende, denen der entsprechenden Siliciumverbindung (S. 107) isomorphe monoklinometrische Krystalle ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $83^{0}14'$, $0P : \infty P = 103^{0}50'$, $0P : + P\infty = 123^{0}40'$). — Aus einer Auflösung von kohlens. Kalk in einer sauren Lösung von Fluortitan schieden sich bei dem Abkühlen derselben einige undeutliche kleine prismatische Krystalle ($\infty P : \infty P$ = 80 bis 85^{0}) ab, welche wahrscheinlich mit der vorhergehenden Verbindung analog zusammengesetzt und isomorph sind; dann krystallisirte der gröfste Theil des *Fluortitancalciums* in warzenförmigen Massen von der Zusammensetzung CaFl, $TiFl_2$ + 3 HO, welche sich auch bei dem Umkrystallisiren wieder bildeten. — *Fluortitanmagnesium* MgFl, $TiFl_2$ + 6 HO krystallisirt in hexagonalen Combinationen $R . \infty P 2$ (R : R in den Endkanten = 128^{0}); es ist auch in kaltem Wasser leicht löslich, die Lösung trübt sich etwas bei dem Kochen. — *Fluortitankupfer* CuFl, $TiFl_2$ + 4 HO bildet monoklinometrische Krystalle $\infty P . (\infty P \infty) . (P\infty) . + P\infty . - P\infty$ (die Krystalle sind bald prismatisch ausgebildet, bald tafelförmig durch das Vorherrschen von $- P\infty$; Marignac fand $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $127^{0}10'$, $(P\infty) : (P\infty)$ daselbst = $137^{0}26'$, $\infty P : - P\infty = 132^{0}0'$); aus der mit Fluorammonium versetzten Lösung dieses Doppelsalzes kry-

Fluorverbindungen.

Fluorverbindungen. stallisirt eine Verbindung $2(CuFl, TiFl_2 + 4HO) + NH_4Fl$ in quadratischen Combinationen $\infty P . 0P$. mit $P . \frac{1}{2}P\infty . 2P\infty$ (P : P in den Endkanten = 107°32′, in den Seitenkanten = 113°26′; ziemlich deutliche Spaltbarkeit findet sich parallel 0P), und aus der mit Fluorkalium versetzten Lösung eine entsprechend zusammengesetzte und isomorphe Kaliumverbindung.

Fluorzinnammonium $NH_4Fl, SnFl_2$ wird besser aus Fluorzinnsilber oder Fluorzinnblei und Chlorammonium oder schwefels. Ammoniak durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft dargestellt, als aus zinns. Ammoniak und Flufssäure; man erhält es nur selten in deutlichen Krystallen, rhomboëdrischen Combinationen $R . \infty R$ (R : R in den Endkanten = 107°40′; seltener tritt auch $+ {}^5/_3 R$ mit dem Endkantenwinkel 86°34′ auf), welche stets Zwillinge (Zusammensetzungsfläche parallel R) und häufig complicirtere Verwachsungen solcher Zwillinge sind. Aus der mit Ammoniak und Flufssäure versetzten Lösung dieses Doppelsalzes krystallisirt eine Verbindung $2NH_4Fl, SnFl_2$ in deutlichen rhombischen Combinationen $\infty P . \breve{P}\infty$ (untergeordnet zeigt sich manchmal auch $\bar{P}\infty$); $\infty P : \infty P = 96°6′$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe = 88°22′. — *Fluorzinnkalium* krystallisirt aus einer mit Flufssäure neutralisirten Lösung von zinns. Kali bei dem Abkühlen derselben nach dem Concentriren in der Wärme bald in der Form perlmutterglänzender dünner Blättchen, bald in glänzenden körnigen Krystallen; in beiden Formen hat es die Zusammensetzung $KFl, SnFl_2 + HO$; die blätterigen Krystalle lösen sich in dem 2,3 fachen Gewichte kochenden Wassers und in dem 15- bis 16 fachen Gewichte Wasser von 18°, während die körnigen Krystalle das 3 fache Gewicht kochenden Wassers und das 27 fache Gewicht Wasser von 18° zur Lösung brauchen; das blätterige Salz geht bei dem Umkrystallisiren leicht, und stets bei Zusatz eines Tropfens Flufssäure zu der Lösung, in das körnige Salz über; die Form des blätterigen Salzes liefs sich nicht

bestimmen, ist indessen wahrscheinlich die der S. 108 beschriebenen analogen blätterigen Titanverbindung; die Krystalle des körnigen Salzes sind rhombische Pyramiden, manchmal mit 0 P. $\breve{P}\infty$. $\bar{P}\infty$, $^1/_3$ P u. a. (P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 109°18′, in den Seitenkanten = 126°36′), sie verlieren den Wassergehalt etwas über 100° und schmelzen erst bei starker Rothglühhitze unter Verlust von Fluorwasserstoff. Ein saures Doppelsalz 3 KFl, HFl, 2 $SnFl_2$ krystallisirt in nadelförmigen monoklinometrischen Combinationen ∞P . (∞P∞) . 0 P . + P . — P (∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 115°52′, + P : + P daselbst = 136°48′, — P : — P daselbst = 139°11′, 0 P : ∞P = 93°6′, 0 P : + P = 136°11′, 0 P : — P = 139°1′). — *Fluorzinnnatrium* NaFl, $SnFl_2$ liefs sich nicht in bestimmbaren Krystallen erhalten; es ist wahrscheinlich mit der entsprechenden Titanverbindung (S. 109) isomorph; es braucht das 18- bis 19 fache Gewicht Wasser von 20° zur Lösung. — *Fluorzinnlithium* LiFl, $SnFl_2$ + 2 HO wird meistens nur in krystallinischen Krusten oder in unbestimmbaren mikroscopischen Krystallen erhalten; selten bilden sich etwas deutlichere Krystalle, die aber immer sehr klein sind und complicirte Verwachsungen monoklinometrischer Formen (mit ∞P . — P; ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 92°22′, — P : — P daselbst = 137°10′; Isomorphismus mit der S. 107 beschriebenen analogen Siliciumverbindung scheint nicht statt zu haben) zu sein scheinen. — *Fluorzinnbaryum* BaFl, $SnFl_2$ wird am besten durch Zersetzung des leichtlöslichen Fluorzinnzinks mit Chlorbaryum, wo es sich als schwerlöslicher Niederschlag ausscheidet, dargestellt; bei dem langsamen Abkühlen einer wenig concentrirten Lösung oder bei freiwilligem Verdunsten der Lösung scheidet es sich in krystallwasserhaltigen Blättchen (BaFl, $SnFl_2$ + 3 HO; an den monoklinometrischen Combinationen 0 P . ∞P . ∞P∞ . (∞P∞) . + P . + ½ P∞ . — P∞ . (2 P∞) ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt

Fluorverbindungen.

Fluorverbindungen. $= 108^0 30'$, $+ P : + P$ daselbst $= 116^0 14'$, $0P : \infty P \infty = 105^0 30'$, $0P : - P\infty = 140^0 40'$, $0P : (2P\infty) = 122^0 15'$), bei dem Eindampfen in einer dem Siedepunkt nahen Temperatur in wasserfreien mikroscopischen Krystallen, deren Form nicht zu bestimmen war, aus. — *Fluorzinnstrontium* bildet kleine, denen der S. 107 u. 109 beschriebenen entsprechenden Titan- und Siliciumverbindung isomorphe monoklinometrische Krystalle SrFl, $SnFl_2 + 2HO$ ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 82$ bis 83^0, $0P : \infty P = 103^0 46'$). Dieselbe Krystallform haben auch die Krystalle des *Fluorzinncalciums* CaFl, $SnFl_2 + 2HO$ ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 81^0 45'$, $0P : \infty P = 103^0 30'$). — *Fluorzinnblei* wird nur schwierig deutlich krystallisirt erhalten (es bildet leicht übersättigte, dann zu warzenförmig-krystallinischen Massen erstarrende Lösungen); die Krystalle sind dünne perlmutterglänzende Blättchen, PbFl, $SnFl_2 + 3HO$, isomorph mit der analog zusammengesetzten Baryumverbindung ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 108^0 6'$, $+ P : + P$ daselbst $= 115^0 44'$, $0P : \infty P \infty = 104^0 18'$, $0P : - P\infty = 139^0 12'$); sie zersetzen sich bei dem Umkrystallisiren theilweise unter Ausscheidung von Fluorblei. — *Fluorzinnmagnesium* MgFl, $SnFl_2 + 6HO$ krystallisirt in luftbeständigen hexagonalen Combinationen R . $\infty P 2$ (R : R in den Endkanten $= 127^0$ ungefähr); damit isomorph ist das *Fluorzinnmangan* MnFl, $SnFl_2 + 6HO$, welches blaſsrothe glänzende, an der Luft allmälig matt werdende Krystalle bildet (R : R $= 127^0 22'$), das *Fluorzinnzink* ZnFl, $SnFl_2 + 6HO$ (seine Krystalle zeigen manchmal auch $- 2R$; R : R in den Endkanten $= 127^0 16'$, $- 2R : - 2R$ daselbst $= 96^0 47'$), das *Fluorzinncadmium* CdFl, $SnFl_2 + 6HO$ (R : R auch $= 127^0$ ungefähr), und das *Fluorzinnnickel* NiFl, $SnFl_2 + 6HO$ (R : R $= 127^0 30'$). *Fluorzinnkupfer* CuFl, $SnFl_2 + 4HO$ krystallisirt in luftbeständigen blauen monoklinometrischen Combinationen ∞P . $(\infty P \infty)$. $(P\infty)$. $+ P\infty$. $- P\infty$ ($\infty P : \infty P$ im

klinodiagonalen Hauptschnitt = 127°6', (P∞) : (P∞) daselbst = 137°12', ∞P : — P∞ = 132°15'), welche mit denen der analogen Silicium- oder Titanverbindung (S. 108 u. 109) isomorph sind. — *Fluorzinnsilber* bildet zerfliefsliche Krystalle AgFl, $SnFl_2$ + 4HO, deren Form sich nicht mit Sicherheit ermitteln liefs (sie ähneln quadratischen Combinationen ∞P∞ . P, wo P : P in den Endkanten = 127 bis 130°, scheinen jedoch einem anderen Systeme, als dem quadratischen, anzugehören), welche schon unter 100° schmelzen, den Wassergehalt aber erst unter gleichzeitiger Fluorwasserstoffentwickelung entweichen lassen; in übersättigter Lösung dieses Doppelsalzes bildeten sich einmal rectanguläre Tafeln, welche wahrscheinlich weniger Wasser, als die eben beschriebenen Krystalle, enthalten.

Stickstoff. Salpetrige Säure.

H. Reinsch (1) hat Näheres über die Umstände mitgetheilt, unter welchen er die Bildung von krystallisirter schwefels. salpetriger Säure (2) bei dem Verbrennen eines Gemenges von Schwefel und Salpeter unter einer Glasglocke und nachherigem Zulassen von Luft in dieselbe wahrgenommen hat.

Salpetersäure.

Ordway (3) hat über einige salpeters. Salze Mittheilungen gemacht. MgO, NO_5 + 6HO schmilzt bei 90°, beginnt bei 143° zu sieden, bleibt bei andauerndem Sieden als klare Flüssigkeit bis sich etwa 5 Aeq. HO und etwas Säure verflüchtigt haben; dieser Rückstand entwickelt Wärme bei Zusatz von Wasser, löst sich aber in demselben nicht vollständig. ZnO, NO_5 + 6HO schmilzt bei 36°,4, siedet bei 131°, bleibt bei längerem Sieden klar bis es 42 pC. an Gewicht verloren hat; der beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrende Rückstand hatte eine der Formel 4ZnO, $3NO_5$ + 3HO annähernd entsprechende Zusammensetzung. MnO, NO_5 + 6HO schmilzt bei 25°,8,

(1) N. Jahrb. Pharm. XII, 8. Vgl. Jahresber. f. 1851, 321 f. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 806. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVII, 14.

Salpetersäure. siedet bei 129°,5, setzt bei andauerndem Sieden bald schwarzes Manganoxyd ab; bei 21° ergab das krystallisirte Salz das spec. Gew. 1,8199, das bei derselben Temperatur flüssig gebliebene das spec. Gew. 1,8104. $NiO, NO_5 + 6HO$ schmilzt bei 56°,7, siedet bei 136°,7; bei fortgesetztem Sieden bleibt die Flüssigkeit klar bis 3 Aeq. Wasser ausausgetrieben sind, und wird dann unter Verlust an Säure dicklich. $Fe_2O_3, 3NO_5 + 18HO$ schmilzt bei 47°,2, siedet bei 125°; das spec. Gew. des krystallisirten Salzes wurde bei 21° = 1,6835, das des nach dem Schmelzen bis zu derselben Temperatur flüssig gebliebenen Salzes = 1,6712 gefunden; das Salz wirkt stark ätzend, es bringt gepulvert mit Glaubersalz gemengt starke Temperaturerniedrigung hervor. $Cr_2O_3, 3NO_5 + 18HO$ schmilzt bei etwa 37°, siedet bei 125°,5. $Al_2O_3, 3NO_5 + 18HO$ schmilzt bei 72°,8, siedet bei 134°. $U_2O_3, NO_5 + 6HO$ schmilzt bei 59°,5, beginnt bei 118° zu sieden; die Flüssigkeit bleibt bei fortgesetztem Sieden klar, bis etwa 4 Aeq. Wasser und etwas Säure entwichen sind; der dann bleibende Rückstand entwickelt mit Wasser etwas Wärme und bildet damit eine erst trübe, später klar werdende Lösung. Aus einer Lösung von salpeters. Kupferoxyd krystallisirt bei niedriger Temperatur ein blaſsblaues Hydrat $CuO, NO_5 + 6HO$, welches sich bei 26°,4 zu einer Flüssigkeit und Krystallen des dreifach-gewässerten Salzes zersetzt; oberhalb 26° krystallisirt das dunkler blaue Salz $CuO, NO_5 + 3HO$ (1), welches bei 114°,5 schmilzt und bei 170° siedet (bei dem Sieden entweicht sofort Salpetersäure und grünes basisches Salz scheidet sich ab). $LaO, NO_5 + 3HO$ schmilzt bei etwa 40° und siedet bei etwa 126°. $Be_2O_3, 3NO_5 + 9HO$ schmilzt bei 60° und siedet bei 140°,5; es blieb bei dem Einkochen, bis das Thermometer 160° zeigte, unter Entweichen von etwas Säure klar, und dann

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 444.

Salpetersäure.

beim Abkühlen auf 16° flüssig (diese Flüssigkeit wurde nicht durch einen Krystall von salpeters. Beryllerde, wohl aber durch Zusatz von starker Salpetersäure rasch unter Wärmeentwickelung zum Krystallisiren gebracht). Gewässerter salpeters. Strontian, für welchen auch Ordway die Zusammensetzung $SrO, NO_5 + 4HO$ fand (1), zerfällt bei dem Erwärmen zu wasserfreiem Salz und Flüssigkeit. $CaO, NO_5 + 4HO$ schmilzt bei 44°, bleibt aber, namentlich etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, bis zu gewöhnlicher Temperatur flüssig (auch die anderen wasserhaltigen salpeters. Salze erstarren erst bei Temperaturen, die unter ihren Schmelzpunkten liegen), und erstarrt dann, mit einem Krystall desselben Salzes berührt, rasch unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Contraction; das spec. Gew. des festen Salzes bei 15°,5 wurde = 1,90, das des flüssigen bei derselben Temperatur = 1,79 gefunden; das geschmolzene Salz kommt bei 132° ins Sieden und die Flüssigkeit bleibt bei dem Einkochen klar, bis etwa $^1/_8$ des Wassers entwichen ist, und setzt dann, ohne daſs Säure weggeht, wasserfreies Salz ab (letzteres entwickelt bei dem Wiederaufnehmen von Wasser beträchtlich viel Wärme). $CdO, NO_5 + 4HO$ schmilzt bei 59°,5, siedet bei etwa 132°, bleibt bei andauerndem Sieden klar und dünnflüssig bis nahezu $^3/_4$ des Wassergehaltes entwichen sind. Den Oxydgehalt von krystallisirtem salpeters. Wismuthoxyd, das über Schwefelsäure getrocknet war, fand Ordway (= 48 pC.) 10 oder 11 Aeq. Wasser auf $BiO_3, 3NO_5$ entsprechend (2); die Temperatur, bei welcher diese Krystalle zu Flüssigkeit und einer festen Masse zerfallen, fand Ordway bei 73°.

Atmosphärische Luft.

Ch. Sainte-Claire Deville und L. Grandeau (3) haben mitgetheilt, welche Abänderungen an dem von

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 361; f. 1856, 335. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 432; f. 1851, 354. — (3) Compt. rend. XLVIII, 1108; Instit. 1859, 206.

Atmosphärische Luft.

Brunner zuerst angegebenen, dann von Dumas und Boussingault ausgebildeten Verfahren der Luftanalyse sie für vortheilhaft halten. Zur Absorption des Sauerstoffs in der erhitzten Röhre, durch welche die von Wasser und Kohlensäure befreite Luft streicht, wenden sie Manganoxydul zugleich mit metallischem Kupfer an. Die Menge Stickstoff, welche zu der absorbirten Menge Sauerstoff gehört, messen sie in dem Ballon, in welchen sie eintritt, statt sie (wie Dumas und Boussingault thaten) in demselben zu wägen.

Eine Abhandlung von Pouchet (1) über die in der Atmosphäre suspendirten Substanzen, und namentlich die organischen, können wir hier nur anführen. Ehrenberg's umfassende Untersuchungen über diesen Gegenstand sind nicht berücksichtigt. Pouchet findet in dem Staub aller Gegenden, wo man sich von Getreide nährt, Stärkmehl, aber er leugnet, daſs in der Luft die Eier thierischer Organismen suspendirt seien.

R. A. Smith (2) hat sein Verfahren (3), die organischen Substanzen in atmosphärischer Luft zu bestimmen, jetzt dahin ausgebildet, daſs er eine Lösung von übermangans. und mangans. Natron (des Productes, welches durch Erhitzen von Braunstein mit salpeters. und kohlens. Natron unter Zusatz von etwas chlors. Kali erhalten wird) so weit verdünnt, daſs 120 Th. von ihr durch 1 Th. einer Oxalsäurelösung entfärbt werden, welche in 1000 Th. 1,184 krystallisirte Oxalsäure enthält, und bestimmt, wieviel von

(1) Compt. rend. XLVIII, 546. — (2) Chem. Gaz. 1859, 176; Dingl. pol. J. CLIII, 56; Cimento X, 45. Die Einwirkung des übermangans. Kali's auf organische Substanzen lieſs Forchhammer (Jahresber. f. 1849, 603) dasselbe zur Bestimmung solcher Substanzen in Quellwasser empfehlen. Ueber die von Condy vorgeschlagene Benutzung der mangans. und übermangans. Alkalien zum Desinficiren der Luft, des Wassers u. a. hat sich A. W. Hofmann (aus d. Moniteur industriel 1859, Nr. 2363 in Dingl. pol. J. CLIII, 62) empfehlend ausgesprochen. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 108.

dieser Flüssigkeit in ein 100 engl. Cubikzoll fassendes, mit der zu untersuchenden Luft gefülltes Gefäfs gesetzt werden mufs, bis keine Entfärbung derselben mehr eintritt. Dazu waren nöthig u. a. bei der Stadtluft von Manchester durchschnittlich 53, bei der Landluft der Umgegend 14, bei der Luft eines Waldes im Chamounythale 2,8 und bei der Luft am Vierwaldstättersee 1,4 Volumth. (Cubikzolle?) der Lösung.

Ammoniak.

Roger und Jacquemin (1) geben an, dafs bei dem Ueberleiten von Wasserdampf und Stickgas über Holzkohlen bei Weifsglühhitze sich Ammoniak bilde, welches in dem unzersetzt passirenden und verdichteten Wasser in Form eines neutralen Ammoniaksalzes mit unbekannter Säure enthalten sei.

Ueber die Absorption des Ammoniaks durch Wasser hatte Carius (2) Untersuchungen ausgeführt, welche dafür zu sprechen schienen, dafs das Ammoniakgas mit anderen Gasen gemischt sich dem Dalton'schen Gesetz entsprechend verhalte, nämlich unter sonst gleichen Umständen in einer seinem Partialdruck proportionalen Menge von Wasser absorbirt werde. Roscoe und Dittmar (3), welche nach denselben Methoden wie für Chlorwasserstoff auch für Ammoniak die Absorption untersuchten, kamen zu wesentlich verschiedenen Resultaten. Nach ihren Bestimmungen absorbirt 1 Grm. Wasser bei 0° unter einem P Meter Quecksilberhöhe entsprechenden Druck G Grm. Ammoniak:

P	G	P	G	P	G	P	G
0,00	0,000	0,3	0,515	0,9	0,968	1,5	1,526
0,05	0,175	0,4	0,607	1,0	1,037	1,6	1,645
0,10	0,275	0,5	0,690	1,1	1,117	1,7	1,770
0,15	0,351	0,6	0,768	1,2	1,208	1,8	1,906
0,20	0,411	0,7	0,840	1,3	1,310	1,9	2,046
0,25	0,465	0,8	0,906	1,4	1,415	2,0	2,195

(1) Instit. 1859, 108. — (2) Jahresber. f. 1856, 309. — (3) In der S. 102 angef. Abhandl.

Ammoniak.

Hiernach ist die von Wasser bei 0° absorbirte Menge Ammoniak dem Druck dieses Gases nicht einmal annähernd proportional; innerhalb der Druckgrenzen $P = 0$ und $P = 1^m$ werden die, gleichen Druckdifferenzen entsprechenden Zunahmen an absorbirter Gasmenge bei wachsendem Drucke kleiner und kleiner, während für $P > 1^m$ das Gegentheil statt hat.

Bezüglich der Abhängigkeit der bei constantem Druck von Wasser absorbirten Menge Ammoniak von der Temperatur, bei welcher die Absorption statt hat, fanden Roscoe und Dittmar Folgendes. Bei t^0 absorbirt unter 0,760 Meter Quecksilberhöhe Druck 1 Grm. Wasser die unter G in Grm. angegebene Menge Ammoniak:

t	G	t	G	t	G	t	G	t	G
0	0,875	12	0,645	24	0,474	36	0,343	48	0,244
4	0,792	16	0,582	28	0,426	40	0,307	52	0,214
8	0,713	20	0,526	32	0,382	44	0,275	56	0,186

Ammoniaksalze.

J. H. Gladstone (1) machte Mittheilungen über die Zersetzbarkeit von Ammoniaksalzen durch Wärme, namentlich darüber dafs die neutralen Salze mehrbasischer Säuren leicht Ammoniak verlieren und z. B. schwefels., oxals. oder phosphors. Ammoniak schon bei dem Kochen der wässerigen Lösung Ammoniak ausgiebt, krystallisirtes citrons. Ammoniak selbst bei gewöhnlicher Temperatur schon Ammoniak verliert.

J. Löwe (2) beschrieb einen von ihm construirten Apparat, durch Einwirkung von erwärmtem Platindraht auf Ammoniakgas *salpetrigs. Ammoniak* sich in etwas gröfserer Menge bilden zu lassen (3).

Dafs wässeriges *Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium* Kohlenstoff aufgelöst enthalten und Dies zu Täuschungen

(1) Report 27. British Assoc. f. 1857, Not. and Abstr., 48. — (2) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1857-1858, 60. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 311.

bei analytischen Versuchen Veranlassung geben könne, hat Wittstein (1) angegeben. Ammoniaksalze.

Fluorammonium, welches zweckmäfsig zur Zersetzung von Silicaten dient (vgl. den Bericht über analytische Chemie), läfst sich nach H. Rose (2) leicht aus mancher käuflichen unreinen (gewöhnlich viel Fluorsilicium, etwas Eisen, Blei und auch Fluorcalcium enthaltenden) Flufssäure in der Art rein darstellen, dafs man sie mit Ammoniak, dem etwas kohlens. Ammoniak und Schwefelammonium zugesetzt ist, übersättigt, das Ganze in einem Glasgefäfse sich absetzen läfst und die filtrirte Flüssigkeit in einer Platinschale bei 100° zur Trockne eindampft (die Flüssigkeit wird hierbei bald sauer und zeitweise ist etwas festes kohlens. Ammoniak zuzusetzen; bei beginnendem Festwerden ist die Masse mit einem Platin- oder Silberspatel umzurühren und alle Klümpchen zu zerdrücken); das wohl ausgetrocknete Salz (es ist stets ein saures) ist in Platin- oder Silbergefäfsen oder in Schachteln von Guttapercha aufzubewahren, wo es, wenn frei von Klümpchen, bei gewöhnlicher Temperatur keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Ueber die Classification der Metalle nach Hauy's Principien hat sich Marcel de Serres (3) in ausführlicher Weise ausgesprochen. Metalle im Allgemeinen.

Ueber die absolute Festigkeit der Metalldrähte hat Karmarsch (4) Untersuchungen veröffentlicht. Ueber die Härte von Metallen und Legirungen haben F. C. Calvert und R. Johnson (5) Untersuchungen ausgeführt.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 210. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 19; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 185. — (3) Compt. rend. XLIX, 738; L, 167. — (4) Aus d. Mitth. d. Hannover'schen Gewerbever. 1859, 137 in Dingl. pol. J. CLIV, 45; Chem. Centr. 1859, 723. — (5) Aus d. Mem. of the Lit. and Phil. Soc. at Manchester XV in Phil. Mag. [4] XVII, 114; Pogg. Ann. CVIII, 575; Dingl. pol. J. CLII, 129; die Resultate Chem. Centr. 1859, 358; Karmarsch's Besprechung derselben vgl. in Dingl. pol. J. CLIII, 415, aus d. Mitth. d. Hannover'schen Gewerbever. 1859, 175.

Metalle im Allgemeinen.

Dieselben (1) haben auch das spec. Gewicht einer gröſseren Zahl von Legirungen und Amalgamen bestimmt; wir geben hier die Versuchsresultate für diese Gemische, deren Zusammensetzung durch die beigesetzte Aequivalentformel ausgedrückt ist, übergehen aber, was Calvert und Johnson bezüglich der Contraction oder Dilatation bei Bildung der verschiedenen Legirungen oder Amalgame erörtern, da sie die beobachteten spec. Gewichte mit ganz unrichtig (2) berechneten mittleren vergleichen.

$CuSn_5$	7,517	$ZnCu_5$	8,673	$ZnSn_2$	7,274	Hg_2Bi	11,208	$BiSb_5$	7,271	$PbSn_5$	8,093	$SbPb_{10}$	10,556
$CuSn_4$	7,558	$ZnCu_4$	8,650	ZnSn	7,262	HgBi	10,693	$BiSb_4$	7,370	$PbSn_4$	8,196	$SbPb_8$	10,387
$CuSn_3$	7,606	$ZnCu_3$	8,576	Zn_2Sn	7,188	Hg_2Bi_3	10,474	$BiSb_3$	7,561	$PbSn_3$	8,418	$SbPb_6$	10,136
$CuSn_2$	7,738	$ZnCu_2$	8,488	Zn_3Sn	7,180	$HgBi_2$	10,850	$BiSb_2$	7,829	$PbSn_2$	8,774	$SbPb_4$	9,723
CuSn	7,992	ZnCu	7,808	Zn_4Sn	7,155	Hg_2Bi_5	10,240	BiSb	8,364	PbSn	9,458	$SbPb_2$	8,953
Cu_2Sn	8,533	Zn_2Cu	7,859	Zn_5Sn	7,140	Cu_3Bi	9,634	Bi_2Sb	8,859	Pb_2Sn	10,105	SbPb	8,330
Cu_3Sn	8,954	Zn_3Cu	7,736	$Zn_{10}Sn$	7,135			Bi_3Sb	9,095	Pb_3Sn	10,421	Sb_3Pb_2	7,830
Cu_4Sn	8,948	Zn_4Cu	7,445	HgSn	10,255	Cu_2Sb	7,990	Bi_4Sb	9,276	Pb_4Sn	10,587	Sb_2Pb	7,525
Cu_5Sn	8,965	Zn_5Cu	7,442	$HgSn_2$	9,314	HgZn	11,804	Bi_5Sb	9,369	Pb_5Sn	10,751	Sb_5Pb_2	7,432
$Cu_{10}Sn$	8,832			$HgSn_3$	8,805	Zn_2Bi	9,046						
$Cu_{15}Sn$	8,825			$HgSn_4$	8,510								
$Cu_{20}Sn$	8,793			$HgSn_5$	8,312								
$Cu_{25}Sn$	8,820			$HgSn_6$	8,151								

Von einer Untersuchung A. Matthiessen's über das spec. Gewicht von Metallen und Legirungen ist bis jetzt nur eine kurze Anzeige (3) bekannt geworden; wir kommen nach der vollständigeren Veröffentlichung dieser Untersuchung auf die bei ihr gefundenen Resultate zurück. — G. Wiedemann (4) hat, veranlaſst durch die Widersprüche zwischen den von ihm u. Franz früher und den

(1) Phil. Mag. [4] XVIII, 354. — (2) Das für eine Legirung mit den Procentgehalten A und B an zwei Metallen von den spec. Gewichten a und b ohne Rücksicht auf etwaige Contraction oder Dilatation sich berechnende mittlere spec. Gew. ist bekanntlich $= \frac{100}{\frac{A}{a} + \frac{B}{b}}$; Calvert und Johnson berechneten es nach der unrichtigen Formel $\frac{Aa + Bb}{100}$. — (3) Proceedings of the London Royal Society X, 12; Chem. Gaz. 1859, 320; Phil. Mag. [4] XVIII, 540. — (4) Pogg. Ann. CVIII, 393; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LVIII, 126; N. Arch. ph. nat. VII, 86; Phil. Mag. [4] XIX, 243.

später von Calvert u. Johnson gefundenen Resultaten (1) bezüglich des Wärmeleitungsvermögens von Metallen, diese Eigenschaft und zugleich auch das Leitungsvermögen für Electricität für einige Legirungen neu bestimmt; wir heben hier, mit Uebergehung der einzelnen Zahlenresultate, nur hervor, dafs die schon früher bei einer Reihe von Metallen gefundene (durch Calvert und Johnson's Zahlen in Zweifel gestellte) Uebereinstimmung der Leitungsfähigkeiten für Wärme und Electricität auch bei den Legirungen statt findet. Von einer, namentlich das Wärmeleitungsvermögen von Amalgamen betreffenden Fortsetzung von Calvert u. Johnson's Untersuchung ist uns nur eine kurze Anzeige (2) bekannt geworden.

Constitution der Salze.

Ansichten Playfair's über die symmetrische Disposition der Oxyde und der Salze nach einem gemeinsamen Typus sind uns nur durch eine kurze Anzeige derselben (3) bekannt geworden. Playfair will die Salze mit Basen RO auf den Typus der Hyperoxyde $O_2R_2O_2$ in der Art bezogen wissen, dafs in diesen Sauerstoff durch wasserfreie Säure A vertreten sei, d. h. ihnen die Formel $O_2R_2A_2$ geben. Die Salze der Oxydule R_2O will er in derselben Weise von den Oxyden OR_2O durch Substitution von A an die Stelle von O ableiten, die Salze der Sesquioxyde mit der allgemeinen Formel $O_3R_2A_3$ auf den Typus $O_3R_2O_3$, repräsentirt durch die Mangansäure, beziehen.

Bildung u. Zersetzung von Salzen.

Gladstone (4) hat über die gegenseitigen Zersetzungen von Salzen und Säuren, in denen die ersteren löslich sind, einige Mittheilungen gemacht. Wird ein in Wasser unlösliches oder schwerlösliches Salz MR' in einer Säure HR

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 110. Ausführlicheres über Calvert u. Johnson's Untersuchung, namentlich über das bei den Versuchen angewendete Verfahren, in Dingl. pol. J. CLIII, 285, aus Phil. Trans. f. 1858, Part II, 349. — (2) Proceedings of the London Royal Soc. X, 14; Phil. Mag. [4] XVIII, 541. — (3) Instit. 1859, 386. — (4) Report 28. British Assoc. f. 1858, Not. and Abstr., 50.

(wo R' und R Atome oder Atomgruppen, die mit Wasserstoff Säuren und mit Metallen Salze bilden, bedeuten) gelöst, so tritt theilweise Zersetzung desselben und Bildung von MR und HR' bis zu einem gewissen Gleichgewichtsverhältnifs mit MR' und HR ein; durch Zusatz von mehr MR oder HR' zu der Lösung wird dieses Gleichgewicht gestört und mehr von dem Salze MR' gebildet, so dafs dieses theilweise ausgefällt wird. So giebt z. B. eine gesättigte Lösung von schwefels. Silberoxyd in wässeriger Salpetersäure sowohl auf Zusatz einer concentrirten Lösung von salpeters. Silberoxyd als von Schwefelsäure eine Ausscheidung von schwefels. Silberoxyd.

Lösliche basische Salze der Oxyde R_2O_3.

A. Béchamp (1) hat Untersuchungen über die Einwirkung von Basen auf die Chloride R_2Cl_3 veröffentlicht. Dafs wässeriges Eisenchlorid frisch gefälltes Eisenoxydhydrat zu lösen vermag, war schon länger bekannt (2). Nach Béchamp enthält die auf diese Art in der Kälte darstellbare tiefrothe Flüssigkeit auf 1 At. Fe_2Cl_3 5 bis 12 At. Fe_2O_3, und er betrachtet diese beiden Verhältnisse als bestimmten Verbindungen angehörig, deren erstere bei der Einwirkung des Eisenchlorids auf Eisenoxydhydrat sofort, die letztere bei mindestens 15tägiger Einwirkung entstehe (3). Die 5 bis 10 At. Fe_2O_3 enthaltenden Verbindungen lassen sich ohne Verlust der Löslichkeit zur Trockne bringen, die 12 und mehr At. Fe_2O_3 enthaltenden nicht. Eine angemessen verdünnte Lösung von Eisenchlorid löst frisch gefälltes Chromoxydhydrat allmälig in

(1) Ann. ch. phys. [3] LVI, 306 und (ausführlicher) LVII, 296. Bezüglich einiger von Béchamp über die verschiedenen Modificationen des Eisenoxyds gemachten Bemerkungen hat Péan de Saint-Gilles (Ann. ch. phys. [3] LVIII, 467) unter Bezugnahme auf seine früheren Untersuchungen (Jahresber. f. 1855, 401) Berichtigungen veröffentlicht. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 242. — (3) Nach Ordway (Jahresber. f. 1858, 112) können auf 1 Fe_2Cl_3 bis zu 23 Fe_2O_3 kommen.

beträchtlichen Mengen; nach 3monatlicher Einwirkung enthielt die olivengrüne Flüssigkeit auf 1 At. Fe_2Cl_3 4 At. Cr_2O_3; es war kein Eisenoxyd ausgefällt worden. Wässeriges Eisenchlorid löst kein Thonerdehydrat (auch bei Einwirkung beider Körper in der Kälte wird allmälig Eisenoxyd ausgefällt), und wässeriges Chloraluminium kein Eisenoxydhydrat. Wässeriges grünes Chromchlorid löst bei angemessener Verdünnung langsam frisch gefälltes Chromoxydhydrat; nach 4monatlicher Einwirkung enthielt die bläulichgrüne Flüssigkeit auf 1 At. Cr_2Cl_3 3 At. Cr_2O_3. Eisenoxydhydrat löst sich in wässerigem Chromchlorid ziemlich rasch; nach 3monatlicher Einwirkung enthielt die dunkelrothe Flüssigkeit auf 2 At. Cr_2Cl_3 15 At. Fe_2O_3. — Bei allmäligem Zusatz von Ammoniak, Kali, den frisch gefällten Hydraten von Magnesia, Zink- oder Kupferoxyd zu Fe_2Cl_3 fällen die löslichen Basen RO zuerst Eisenoxyd, welches sich wieder auflöst; die unlöslichen Basen RO lösen sich ziemlich rasch ohne dafs sich Eisenoxyd ausscheidet, bis ein Zeitpunkt eintritt, wo nicht nur die Basis RO nicht weiter gelöst wird sondern auch Eisenoxyd dauernd ausgeschieden wird; dieser Zeitpunkt tritt ein, wenn auf 6 At. Fe_2Cl_3 15 At. RO zugesetzt sind, und in Lösung befinden sich dann 15 At. RCl und die Verbindung $Fe_2Cl_3, 5Fe_2O_3$. Eine an Oxyd reichere Verbindung, als die letztere, läfst sich auf diese Art wegen der Gegenwart des Chlorürs RCl nicht erhalten; setzt man zu einer $15ZnCl + (Fe_2Cl_3, 5Fe_2O_3)$ oder $15MgCl + (Fe_2Cl_3, 5Fe_2O_3)$ eine gesättigte Lösung von Chlorzink respect. von Chlormagnesium, so entsteht ein Niederschlag und die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und enthält kein Eisen mehr. — Wässeriges Eisenbromid löst auch Eisenoxydhydrat unter dunklerer Färbung; nach 3monatlicher Einwirkung enthielt die Flüssigkeit auf 1 At. Fe_2Br_3 14 At. Fe_2O_3. — Béchamp hebt bezüglich dieser Lösungen, in welchen Chloride R_2Cl_3 mit Basen R_2O_3 verbunden sind, hervor, dafs sie noch sauer reagiren, dafs sie bei einem Gehalt von 8 bis 12 At. R_2O_3

Lösliche basische Salze der Oxyde R_2O_3.

auf 1 At. R_2Cl_3 mit grofsen Mengen Alkohol ohne Trübung gemischt werden können, dafs sie sich ohne Ausscheidung zum Kochen erhitzen lassen, dafs in concentrirten Lösungen Salpetersäure und selbst Salzsäure eine Fällung bewirkt, dafs endlich die Lösungen mit mehr als $10 Fe_2O_3$ auf $1 Fe_2Cl_3$ oder mit $15 Fe_2O_3$ auf $2 Fe_2Br_3$ bei Zusatz gesättigter Lösungen der schwefels., salpeters. oder salzs. Salze von Kali, Natron oder Magnesia und mehrerer anderer Salze vollständig ausgefällt werden.

Kalium. Kohlenoxydkalium. B. C. Brodie (1) hat die zuerst von Liebig (2) beschriebene Verbindung des Kohlenoxyds mit Kalium untersucht. Reines Kalium verwandelt sich in reinem luftfreiem Kohlenoxydgas bei etwa 80° in ein matt-graues Aggregat baumartig auswachsender Krystallbildungen; bei der Bildung dieser Verbindung geht die Absorption des Kohlenoxyds nur langsam vor sich, aber wenn diese Verbindung sich gebildet hat und das Kohlenoxyd noch weiter zugeleitet wird, tritt, auch bei niedrigerer Temperatur, nun eine sehr energische Absorption desselben ein und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung geht die graue krystallinische Verbindung (welche sich für sich nicht rein erhalten liefs; Brodie vermuthet für sie die Zusammensetzung $K_2C_2O_2$) mit Beibehaltung der Form in eine dunkelrothe Substanz über. Nach der Gewichtszunahme, welche das Kalium bei der Umwandlung in die letztere Substanz zeigt, ist diese KC_2O_2. Brodie hält es für sehr wahrscheinlich, dafs diese Substanz aus wasserfreiem Kali und rhodizons. Kali bestehe. Dieselbe läfst sich unter Steinöl aufbewahren; Jodäthyl und Chlorbenzoyl wirken nicht auf sie ein; bei dem Zusammenbringen mit Wasser zersetzt sie sich mit furchtbarer Heftigkeit (auch die trockene Substanz explodirte manchmal unter noch nicht

(1) Chem. Soc. Qu. J. XII, 269; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXIII, 358; Chem. Centr. 1860, 25. — (2) Ann. Ch. Pharm. XI, 182; Berzelius' Jahresber. XV, 109.

genauer ermittelten Umständen); mit wasserfreiem Alkohol vorsichtig zusammengebracht zeigt sie sehr starke Wärmeentwickelung, keine Gasentwickelung, $^2/_5$ des Kaliumgehaltes gehen in Lösung und der Rest scheidet sich als rhodizons. Kali aus, für welches hiernach Brodie die Zusammensetzung $K_3C_{10}O_8$ (oder $K_6C_{20}O_{16}$) für wahrscheinlich hält ($5\,KC_2O_2 = 2\,KO + K_3C_{10}O_8$). Versuche, die Zusammensetzung des rhodizons. Kali's direct zu bestimmen, scheiterten an der leichten Oxydirbarkeit desselben unter Bildung von krokons. Kali (dieses neben Kalihydrat entsteht nach Brodie's Vermuthung bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit auf rhodizons. Kali entsprechend der Gleichung : $K_3C_{10}O_8 + HO + 3\,O = 2\,KC_5O_5 + KO, HO$). Reines rhodizons. Kali löst sich in verdünnter Essigsäure mit blafsrother Färbung, und diese Lösung giebt mit essigs. Baryt einen glänzend-rothen Niederschlag, aber der letztere ändert schon beim Auswaschen seine Farbe und die Lösung des Kalisalzes wird unter Bildung von krokons. Kali rasch alkalisch und gelb (die Bildung von oxals. Kali bei der Zersetzung von rhodizons. Kali beobachtete Brodie niemals). Kohlenoxydkalium.

Baumert und Landolt (1) haben die Einwirkung des Kaliumamids auf einige organische Verbindungen untersucht. Zur Darstellung des Kaliumamids füllen sie einen Kolben, welchen ein mit einer Zu- und einer Ableitungsröhre für das Ammoniakgas versehener Kork schliefst, mit diesem Gas, stofsen unter momentaner Lüftung des Korks aus einer Metallröhre einen reinen Klumpen Kalium in den Kolben, und erwärmen diesen, wenn die zugleich eingedrungene Luft wieder durch den Ammoniakstrom verdrängt ist, allmälig und unter stetem Umschwenken über einer kleinen Weingeistflamme (von der Kaliumamid.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 167; Chem. Centr. 1859, 702.

Kaliumamid. gleichmäſsigen und nicht zu starken Erwärmung des Metalls ist das Gelingen der Operation vorzugsweise abhängig), wo das Kalium allmälig in eine tiefblaue, bei durchfallendem Lichte grüne Flüssigkeit übergeht, die beim Erkalten im Ammoniakstrom zu einer gelblichbraun oder fleischfarben, in dünnen Schichten weiſs und durchsichtig aussehenden, nicht selten krystallinisches Gefüge zeigenden Masse erstarrt, welche die Zusammensetzung KNH_2 ergab (Gay-Lussac und Thénard hatten das Kaliumamid als olivengrüne Masse erhalten). — Chlorbenzoyl und Kaliumamid wirken bei directer Berührung manchmal unter Entzündung, jedenfalls unter Erhitzung, so daſs secundäre Producte entstehen, auf einander ein; letztere (darunter Chlorwasserstoff, Cyanphenyl und Benzoësäure) entstehen auch, wenn man die Einwirkung durch starke Abkühlung oder Beimengung von Quarzpulver zum Kaliumamid zu mäſsigen sucht. Trägt man aber mit Aether befeuchtetes Kaliumamid allmälig in eine Lösung von Chlorbenzoyl in wasserfreiem Aether ein, so erfolgt nur schwache Erwärmung und unter geringer Ammoniakentwickelung wird allmälig die ganze Menge des Kaliumamids zu einem Brei farbloser Krystalle; dem nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand wird bei raschem Waschen mit kaltem Wasser Chlorkalium nebst Spuren von benzoës. Kali und benzoës. Ammoniak entzogen, und das hier ungelöst Bleibende läſst sich durch Umkrystallisiren aus der Lösung in kochendem Wasser in löslicheres Benzamid $C_{14}H_7NO_2$ und weniger lösliches Dibenzamid $C_{28}H_{11}NO_4$ (1) zerlegen; der Vorgang ist im Wesentlichen : $3 C_{14}H_5O_2Cl + 3 KNH_2 = C_{14}H_7NO_2$

(1) Das *Dibenzamid* $C_{28}H_{11}NO_4 = N, (C_{14}H_5O_2)_2H$ braucht etwas über 800 Th. Wasser von 15° zur Lösung; es krystallisirt in prismatischen rhombischen Combinationen einer Pyramide mit secundärem Prisma; es schmilzt bei 138°; in seinem chemischen Verhalten zeigt es die gröſste Aehnlichkeit mit dem Benzamid.

$+ C_{28}H_{11}NO_4 + 3 KCl + NH_3$. Chlorphenyl zersetzt sich unter gewöhnlichen Umständen nicht mit Kaliumamid; auch bei längerem Erhitzen beider Substanzen in zugeschmolzenem Rohre auf 100° ist die Einwirkung unvollständig und eine dunkelbraun gefärbte Masse entsteht, in welcher sich kein Anilin nachweisen läfst. Salzsäurefreies Chloracetyl wirkt weder für sich noch mit Aether gemischt auf Kaliumamid ein. Auch mit den Haloïdverbindungen der Alkoholradicale liefsen sich die entsprechenden Amide nicht erhalten. Bei dem Eintragen von gepulvertem Kaliumamid in wasserfreien Alkohol entwickelt sich Ammoniakgas und Aether-Kali bleibt gelöst ($C_4H_6O_2 + KNH_2 = C_4H_5KO_2 + NH_3$); die Zersetzung mit Phenol ist ganz entsprechend. Wasserfreie Essigsäure in Aether gelöst wirkt in der Kälte nur langsam, beim Erwärmen lebhafter auf Kaliumamid ein, unter Bildung von Acetamid und essigs. Kali ($C_8H_6O_6 + KNH_2 = C_4H_5NO_2 + C_4H_3KO_4$). Wasserfreie Milchsäure in Aether gelöst wirkt langsam und unvollständig auf Kaliumamid ein; Ammoniak wird frei, milchs. Kali bildet sich; ein krystallinisches Zersetzungsproduct liefs sich nicht erhalten. Wasserfreie Bernsteinsäure in Aether gelöst wirkt nicht auf Kaliumamid ein. Bei der Einwirkung zusammengesetzter Aether auf Kaliumamid bilden sich eine gelbe harzartige Substanz, deren Natur sich nicht aufklären liefs, und Ammoniak (ohne Beimischung von Aethylamin); benzoës. Aethyl liefert aufserdem benzoës. Kali, essigs. Aethyl verhält sich ähnlich, oxals. Aethyl giebt auch oxals. und oxamins. Kali. Schwefels. Aethyl und oxals. Methyl wirken auf Kaliumamid nicht ein.

Kaliumamid.

Kalisalze u. Natronsalze.

Baumhauer (1) hat das Verhalten von Kali und Natron zu Salzsäure und Salpetersäure untersucht. Die salpeters. Salze beider Alkalien lassen sich durch Erhitzen

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 205.

Kalisalze u. Natronsalze. in einem Strome von trockenem salzs. Gas leicht zu Chlorüren umwandeln. Auf nassem Wege geht diese Umwandlung viel schwieriger vor sich; 1 Aeq. KO, NO_5 mufste 6 mal, 1 Aeq. NaO, NO_5 4 mal mit 1 Aeq. ClH in wässeriger Lösung (die Concentration hat wenig Einflufs) eingedampft werden, um die Umwandlung zu Chlorür vollständig zu machen. Leichter geht auf nassem Wege die Umwandlung der Chlorüre in salpeters. Salze vor sich; 2 Aeq. NO_5 wandeln 1 Aeq. KCl oder NaCl vollständig um.

W. Schmidt (1) hat Untersuchungen über die Ausdehnung beim Erwärmen, über das spec. Gewicht, den Brechungsexponenten, den galvanischen Leitungswiderstand und das galvanische Polarisationsvermögen der Lösungen von salpeters. Kali und Chlornatrium ausgeführt. Wir geben hier nur einen Auszug aus den von Schmidt durch Interpolation aus seinen Versuchen abgeleiteten Tabellen, wonach das spec. Gewicht *s* einer Lösung, die in 100 Th. die beigesetzte Menge salpeters. Kali (bei 15°) oder Chlornatrium (bei 16°) enthält, ist :

s	KO,NO_5	NaCl	*s*	KO,NO_5	NaCl	*s*	KO,NO_5	NaCl	*s*	NaCl
1,010	1,585	1,379	1,060	9,256	8,182	1,110	16,486	14,774	1,160	21,079
1,020	3,153	2,753	1,070	10,738	9,519	1,120	17,876	16,060	1,170	22,299
1,030	4,704	4,121	1,080	12,203	10,848	1,130	19,248	17,334	1,180	23,504
1,040	6,239	5,482	1,090	13,649	12,167	1,140		18,596	1,190	24,694
1,050	7,756	6,836	1,100	15,077	13,476	1,150		19,845	1,200	25,867

H. Hahn (2) beschreibt die Krystallform des einfachbors. Natrons, NaO, BO_3 + 8 HO, als monoklinometrisch, die beobachtete Combination als $-P \,.\, \infty P \,.\, 0P \,.\, \infty P\infty \,.\, (\infty P \infty)$, mit den Neigungen : $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 87°, $\infty P \infty : 0P$ = 106°41′, $0P : -P$ = 138°57′; Zwillingsbildungen seien häufig mit $\infty P \infty$

(1) Pogg. Ann. CVII, 244 u. 539. — (2) Arch. Pharm. [2] XCIX, 146.

als Zusammensetzungsfläche; einige Spaltbarkeit sei parallel ∞P∞ vorhanden.

Handl (1) bestimmte die Krystalle des pyrophosphors. Natrons $2\,NaO, PO_5 + 10\,HO$, die Flächen anders deutend als Haidinger (2), als monoklinometrische Combinationen mit den vorwaltenden Flächen ∞P . (P∞) . + P∞ . — P∞ . 0P (bald sind die Endflächen, bald die Prismen-, bald die Domenflächen vorherrschend), mit den Neigungen ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 76°15′, (P∞) : (P∞) daselbst = 56°16′, 0P : (P∞) = 118°8′, 0P : + P∞ = 118°30′, 0P : — P∞ = 129°46′, 0P : ∞P = 95°6′. Die Krystalle sind oft nur auf der einen Seite des klinodiagonalen Hauptschnitts, indem eine dem letzteren parallele Fläche sie einseitig vorherrschend begrenzt, ausgebildet.

Lithium.

J. W. Mallet (3) hat, zur Controle seiner früheren Bestimmung des Aequivalentgewichtes des Lithiums (4) und zur Prüfung des von Troost erhaltenen Resultats (5), Versuche darüber angestellt, wie viel Chlorbaryum $BaCl + 2\,HO$ zur vollständigen Zersetzung bekannter Mengen der schwefels. Salze von Natron, Magnesia und Lithion erforderlich ist. Die Vergleichung der hierbei erhaltenen Resultate läſst ihn Li = 7 setzen (früher fand er es = 6,95; Troost hatte 6,5 gefunden).

Reduction von Erdmetallen.

Nach Caron (6) befähigt die Anwesenheit eines fremden Metalls das Natrium, aus den Chlorverbindungen des Baryums, Strontiums und Calciums das darin enthaltene Metall zu reduciren. Wird eine Legirung von Natrium

(1) Wien. Acad. Ber. XXXII, 250. — (2) Vgl. Rammelsberg's Handb. d. krystallogr. Chemie, 250. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 349; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXIII, 244. — (4) Jahresber. f. 1856, 328. — (5) Jahresber. f. 1857, 140. — (6) Compt. rend. XLVIII, 440; Instit. 1859, 65; J. chim. méd. [4] V, 270; Rép. chim. pure I, 448; Ann. Ch. Pharm. CXI, 114; Chem. Centr. 1859, 317; J. pr. Chem. LXXVIII, 318.

Reduction von Erdmetallen.

mit Blei, Zinn, Wismuth, Antimon o. a. (zweckmäßig läßt man diese Legirungen nicht mehr als ein Dritttheil ihres Gewichtes an Natrium enthalten) zu der in einem gewöhnlichen Tiegel bei starker Rothglühhitze schmelzenden Chlorverbindung (deren Menge größer sein muß, als dem Gewicht des in der Legirung enthaltenen Natriums entspricht) gesetzt, noch einige Augenblicke erhitzt und der Tiegel dann aus dem Feuer genommen, so erhält man eine krystallinische, nur noch Spuren von Natrium enthaltende und, je nach dem ein anderes Metall mit dem Natrium legirt war, ein anderes Aussehen zeigende Metallmasse. Eine solche aus Bleinatrium und Chlorcalcium dargestellte enthielt 17,10 pC. Ca, 81,10 Pb, 0,32 Na, 0,52 Si u. Sn, 0,38 Mg (Verlust 0,58 pC.), eine aus Antimonnatrium und Chlorcalcium dargestellte 7,6 pC. Ca, eine aus Wismuthnatrium und Chlorbaryum dargestellte 28,0 pC. Ba. Ueber eine gewisse Grenze des Natriumgehaltes der angewendeten Legirung hinaus ist die Menge des reducirten Erdmetalls der des Natriums nicht mehr proportional. Solche Legirungen von Erdmetallen lassen sich auch nach Caron in Einer Operation, ohne Anwendung von bereits reducirtem Natrium, darstellen, eine Legirung von Zinn mit Baryum z. B. durch Erhitzen eines innigen Gemenges von kohlens. Natron, Kohle, Chlorbaryum und fein zertheiltem Zinn, bis sich keine Natriumdämpfe mehr entwickeln. — Die nach einer der angegebenen Darstellungsarten erhaltenen Legirungen werden bei starkem Erhitzen in einem Kohletiegel nicht zersetzt, oxydiren sich rasch an der Luft und zersetzen bei einem 5 pC. übersteigenden Gehalt an dem Erdmetall das Wasser mit Lebhaftigkeit (das andere Metall bleibt dann unangegriffen in Form eines schwarzen Staubes). Die Antimonlegirungen entwickeln in Berührung mit Wasser antimonhaltiges Wasserstoffgas (mit der Calciumlegirung entwickeltes Gas enthielt im Liter 1,768 Grm. Antimon); das mit Wismuthlegirungen entwickelte Gas enthält keinen Wismuthwasser-

stoff. Wird in einem gut verschlossenen eisernen Tiegel ein Gemenge von Chlorcalcium und stark überschüssigem Natrium geschmolzen, doch nicht über die Verflüchtigungstemperatur des Natriums erhitzt, so erhält man eine Legirung von Natrium und Calcium, aus welcher sich der ganze Natriumgehalt in einem eisernen Gefäfse abdestilliren läfst, wobei das Calcium in der Form eines so leicht oxydirbaren Schwammes zurückbleibt, dafs es nicht mehr geschmolzen werden kann ohne fast gänzlich zerstört zu werden; Versuche, in entsprechender Weise Legirungen von Natrium mit Baryum oder Strontium darzustellen, ergaben kein Resultat.

Ueber die Reduction des Baryums mittelst Aluminium hat Beketoff (1) Folgendes angegeben. Schmilzt man Chlorbaryum in einem Kohletiegel mit Aluminium, so schwimmt letzteres auf der Oberfläche des Salzes und nimmt kein Baryum auf. Erhitzt man aber Aluminium mit Aetzbaryt unter Zusatz von etwas Chlorbaryum, so erhält man eine grofskrystallinische Legirung von Aluminium und Baryum (dieselbe enthielt einmal 24, ein andermal 33 pC. Baryum), die etwas dunkler ist als Aluminium und auf einigen Flächen gelblichen Reflex zeigt; diese Legirung zersetzt das Wasser leicht bei gewöhnlicher Temperatur, ohne ihm indessen alkalische Reaction zu ertheilen (Beketoff vermuthet, dafs Baryt und Thonerde gleichzeitig entstehend sich sofort verbinden). Baryum.

Ueber die Reduction des Baryums vgl. auch S. 129 f. und bei Zink.

Veranlafst durch die nicht übereinstimmenden Angaben (2) über den Wassergehalt des krystallisirten *Barythydrats* untersuchte Bloxam (3) dasselbe, und fand dafür Baryumverbindungen.

(1) Aus d. Bull. de la soc. chim. de Paris, séance du 11 Mars 1859, in Ann. Ch. Pharm. CX, 375. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 135. — (3) Pharm. J. Trans. [2] I, 326.

Barymverbindungen. (die Krystalle waren nach Mohr's Verfahren, durch Zusatz eines Ueberschusses von Natronlauge zu einer Lösung von salpeters. Baryt erhalten) die Zusammensetzung BaO, 9HO; 7HO entweichen beim Verwittern des Hydrats im luftleeren Raum (die verwitterte Masse entwickelt in Wasser gebracht Wärme), 1HO bei Rothglühhitze; das letzte Atom Wasser bleibt bei allen Temperaturen gebunden. Das krystallisirte *Strontianhydrat* ist SrO, 9HO (1); es wird bei Rothglühhitze wasserfrei.

Krystalle von Brombaryum, welche nach C. v. Hauer die Zusammensetzung 2BaBr + 5HO haben, beschreibt A. Handl (2) als rhombische Combinationen eines Prisma's von 106°8′ u. 73°52′ mit Abstumpfungen der schärferen Kanten und Auftreten verschiedener Pyramiden und Brachydomen an den beiden Enden, so dafs der Character der Krystalle hemimorph oder hemiëdrisch mit hemiprismatischem Character ist.

Calcium. Kalksalze. Ueber die Darstellung des *unterphosphorigs. Kalks* hat L. Kofler (3) Mittheilungen gemacht, J. Birney (4) über die Löslichkeit des dreifach-basischen *phosphors. Kalks* von verschiedenem Ursprung in Chlorammonium- und Chlornatriumlösungen.

Nach Simmler's (5) Beobachtung fanden sich in einem, nach Hauer's (6) Verfahren zur Lithiongewinnung durch Glühen von Lepidolith mit gebranntem Gyps dargestellten Schmelzproduct Krystallblättchen, welche die Formen des Anhydrits zeigten und auch aus wasserfreiem *schwefels. Kalk* bestanden. Letzterer schied sich auch in dünnen Krystalltafeln aus, als eine aus etwa 15 Th. wasserfreiem schwefels. Kalk, 16 Th. Chlornatrium und 2 Th.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 335. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXII, 244. — (3) Aus d. Oesterr. Zeitschr. f. Pharm. 1859 Nr. 11 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 575. — (4) Chem. Gaz. 1859, 406. — (5) J. pr. Chem. LXXVI, 430. — (6) Jahresber. f. 1856, 326.

fein zertheilter Kieselsäure durch 4stündiges Erhitzen zu heftigem Rothglühen zusammengeschmolzene Masse sehr langsam erkaltete. Kalksalze.

Marquart (1) fand einen Dampfkessel, welcher noch Wasser enthaltend drei Jahre lang außer Betrieb gewesen war, mit einer $^3/_4$ Zoll dicken Kruste von festem Kesselstein, aus schwefels. Kalk mit nur 2,7 pC. Wasser bestehend, ausgekleidet und auf Bruchstücken derselben theilweise große Krystalle von gewöhnlichem Gyps (mit 2 At. Wasser).

Bolley (2) hat Untersuchungen über die vermeintliche Rolle des s. g. *basischen Chlorcalciums* bei der Chlorkalkfabrikation und Aetzammoniakbereitung veröffentlicht. Er fand, daß die Ansicht, die Bildung dieser Verbindung sei die Ursache, weßhalb pulveriges Kalkhydrat weniger Chlor aufnimmt als dieselbe Menge Kalk in Form dünner Kalkmilch, irrig ist, sofern diese Verbindung im krystallisirten Zustand ($CaCl, 3CaO + 16HO$) allerdings noch bei dem Zuleiten von Chlor dieses fixiren kann. Auch die Ansicht fand er nicht begründet, daß die Bildung dieser Verbindung bei dem Kochen von Aetzkalk mit Chlorammonium und viel Wasser die vollständigere Einwirkung des Kalks auf das Chlorammonium und Entwicklung des Ammoniaks hindere; bei dem Kochen von 1 Th. Chlorammonium mit 2 Th. krystallisirtem basischem Chlorcalcium und 2 Th. Wasser wurde alles Ammoniak des ersteren Salzes ausgetrieben.

Nach Th. Scheerer (3) giebt das bekannte Verfahren zur Trennung des Kalks von Magnesia mittelst Magnesium. Magnesia.

(1) Aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellschaft f. Natur- u. Heilkunde, 7. April 1858, in Jahrb. Min. 1859, 819. — (2) Schweiz. Polytechn. Zeitschr. 1859, IV, 54; Dingl. pol. J. CLIII, 202; Polytechn. Centralbl. 1859, 964; Chem. Centr. 1859, 601. — (3) Nachrichten von d. Univ. u. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1859, Nr. 7, 87; Ann. Ch. Pharm. CX, 236; J. pr. Chem. LXXVI, 424; Chem. Centr. 1859, 653.

Magnesia. oxals. Ammoniaks keine genauen Resultate, wenn die Menge des Kalks verhältnifsmäfsig nur sehr klein ist. Genauere Resultate werden in diesem Falle erhalten durch Umwandlung beider Erden in schwefels. Salze, Auflösen derselben in Wasser, vorsichtigen Zusatz von Alkohol unter Umrühren bis zum Eintreten bleibender schwacher Trübung, Abfiltriren des nach einigen Stunden zugleich mit etwas schwefels. Magnesia vollständig abgeschiedenen schwefels. Kalks, Auswaschen dieses Salzgemenges mit (mit dem gleichen Vol. Wasser) verdünntem Alkohol, Lösen in Wasser, Zusatz von Salzsäure und Ammoniak, und Ausfällen des Kalks durch Oxalsäure und Ammoniak. So wiefs Scheerer Kalk in mehreren bis dahin für kalkfrei gehaltenen Magnesiaverbindungen, namentlich in den früher (1) zur Bestimmung des Atomgewichts der Magnesia benutzten Magnesiten nach (vgl. den Bericht über Mineralogie), und er hebt hervor, dafs bei Berücksichtigung dieses Kalkgehalts das Atomgewicht der Magnesia sich eher etwas unter als über 20 ergiebt, jedenfalls aber unbedenklich = 20 gesetzt werden kann.

Magnesiasalze. Im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen (2) über einige Reactionen der Kalk- und Magnesiasalze hat T. S. Hunt (3) Folgendes angegeben. Bei allmäligem Zusatz einer verdünnten Lösung von zweifach-kohlens. Natron zu einer Kalk- und Magnesiasalze enthaltenden Flüssigkeit wird zuerst aller Kalk als fast reiner kohlens. Kalk gefällt und dann scheidet sich aus der zweifach-kohlens. Magnesia entstandene gewässerte kohlens. Magnesia ab. Der kohlens. Kalk braucht zu seiner Lösung etwa das 1000fache Gewicht kohlensäurehaltigen Wassers; seine Löslichkeit wird erheblich vermehrt durch Zusatz von schwefels. Natron oder

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 299. — (2) Jahresber. f. 1858, 128. — (3) Compt. rend. XLVIII, 1003; Instit. 1859, 177. Ausführlicher, zusammen mit den früheren Untersuchungen, Sill. Am. J. [2] XXVIII, 170, 365.

schwefels. Magnesia, wo zweifach-kohlens. Salze der beiden letzteren Basen und (durch Alkohol aus der Flüssigkeit fällbarer) schwefels. Kalk entstehen. Bei dem Abdampfen einer mit schwefels. Magnesia versetzten Lösung von zweifach-kohlens. Kalk bei 40 bis 80° scheidet sich krystallinischer Gyps ab, während die Magnesia noch als zweifach-kohlens. Salz gelöst bleibt (dasselbe findet bei Anwesenheit von Chlornatrium statt). Bei dem Erhitzen eines Gemenges von gewässerter kohlens. Magnesia und kohlens. Kalk, in Gegenwart von kohlens. Natron, Chlorcalcium oder Chlornatrium, bildet sich ein anscheinend dem Dolomit ähnliches Doppelsalz von kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia; ein Theil der letzteren geht hierbei stets in Magnesit über und wird dadurch unfähig, sich mit kohlens. Kalk zu vereinigen (Magnesit bildet sich bei dem Erhitzen der gewässerten kohlens. Magnesia für sich unter erhöhtem Druck). Bei Marignac's (1) Versuch, kohlens. Kalk mit Chlormagnesium auf 200° zu erhitzen, bildet sich wirklich Dolomit, der mit Magnesit gemengt ist; bei der Wiederholung von Morlot's (2) Versuch, wo an der Stelle von Chlormagnesium schwefels. Magnesia angewendet wird, erhielt Hunt nur reinen Magnesit, mit kohlens. Kalk und schwefels. Kalk gemengt. Hunt macht Anwendung von diesen Resultaten, um die Entstehung der mit magnesiahaltigem Kalkstein vorkommenden geschichteten Gypse und die der Dolomite und anderer Magnesiagesteine zu erklären. Magnesiasalze.

Rammelsberg (3) hat Untersuchungen über die Oxyde des Cers und die schwefels. Salze des Ceroxydoxyduls veröffentlicht. Er erinnert zuerst an die früheren Arbeiten über diesen Gegenstand und über das Atomgewicht des Cers; er selbst fand, durch Bestimmung der Zu- Cer-Verbindungen.

(1) Jahresber. f. 1849, 811 f. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1290 f. — (3) Pogg. Ann. CVIII, 40; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1859, 359; J. pr. Chem. LXXVII, 67; Chem. Centr. 1859, 507; Arch. Pharm. [2] C, 16; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 105; Instit. 1859, 305.

Cerverbindungen. sammensetzung des oxals. Ceroxyduls aus der Ermittelung seines Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes Ce = 46,08 und setzt es geradezu = 46. — Cer läfst sich von Lanthan und Didym nach dem von Hermann angegebenen Verfahren, Fällen des basisch-schwefels. Ceroxydoxyduls durch Wasser und Darstellung der übrigen Verbindungen aus diesem Niederschlage, vollständig befreien. — *Ceroxydul* CeO erhält man durch Erhitzen von kohlens. oder oxals. Ceroxydul in einem Strome von ganz luftfreiem Wasserstoffgas als ein graublaues Pulver, das an der Luft sogleich unter starker Erhitzung zu gelblichweifsem Oxydoxydul wird; sein Hydrat (aus der Lösung eines Ceroxydulsalzes mittelst Kali gefällt) ist weifs, wird aber an der Luft zu einem gelben Gemenge von kohlens. Ceroxydul und Ceroxydoxydulhydrat. *Ceroxydoxydul* Ce_3O_4 wird durch Glühen von kohlens., oxals. oder salpeters. Ceroxydul erhalten, ist gelblichweifs mit einem Stich ins Röthliche, färbt sich in der Hitze vorübergehend gelb und löst sich nur in ziemlich concentrirter Schwefelsäure zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf; in Wasserstoffgas wird es zu Oxydul reducirt, aber weder durch Erhitzen in Sauerstoff noch durch Schmelzen mit chlors. Kali oder Kalihydrat kann es höher oxydirt werden; sein Hydrat, $Ce_3O_4 + 3HO$ (über Schwefelsäure getrocknet), entsteht bei dem Einleiten von Chlor in wässeriges Kali, welches Ceroxydulhydrat suspendirt enthält. — Bezüglich der *schwefels. Verbindungen des Ceroxydoxyduls* erhielt Rammelsberg folgende Resultate. Die gelbrothe Lösung des Ceroxydoxyduls in Schwefelsäure giebt bei langsamem Verdunsten zuerst braunrothe hexagonale Krystalle (1) $3(CeO, SO_3) + Ce_2O_3, 3SO_3 + 18HO$ (Salz *A*), die durch Wasser unter Abscheidung eines

(1) Bezüglich der Krystallform vgl. Jahresber. f. 1854, 326 (Schabus beschrieb dieses Salz als Ce_2O_3, $3SO_3$); nahe übereinstimmende Resultate erhielt Rammelsberg (Handb. der krystallogr. Chem., 239 und Neueste Forschungen in der krystallogr. Chem., 109).

Cerverbindungen.

schwefelgelben basischen Salzes zersetzt werden (sie lösen sich nur bei Zusatz von Schwefel- oder Salpetersäure; die Lösung giebt mit Kali einen röthlichgrauen Niederschlag $3\,CeO + Ce_2O_3$, der sich an der Luft gelb färbt und unter gleichzeitigem Anziehen von etwas Kohlensäure zu Ce_3O_4 wird), und dann ein gelbes undeutlich krystallinisches Salz $CeO, SO_3 + Ce_2O_3, 3\,SO_3 + 8\,HO$ (Salz *B*), welches sich gegen Wasser wie das vorhergehende verhält. Der aus diesen beiden Salzen durch Wasser ausgeschiedene hellgelbe Niederschlag enthält $2\,Ce_3O_4, 3\,SO_3$ und $6\,HO$; er wie die beiden vorhergehenden Salze hinterlassen bei starkem Glühen reines Ceroxydoxydul. Eine Auflösung des Salzes *A* giebt auf Zusatz einer Lösung von schwefels. Kali einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher je nach dem Mengenverhältnifs der Salze, der Temperatur und Concentration der Lösungen wechselnde Zusammensetzung hat und wohl gewöhnlich ein Gemenge von mindestens zwei Verbindungen ist; Rammelsberg folgert aus seinen Analysen, dafs die kaliärmste Verbindung $3(KO, SO_3) + 3(CeO, SO_3) + Ce_2O_3, 3\,SO_3 + 6\,HO$, die kalireichste $6(KO, SO_3) + 3(CeO, SO_3) + Ce_2O_3, 3\,SO_3 + 6\,HO$ sei, glaubt indessen, dafs die Formeln dieser Salze richtiger in der Art geschrieben werden, dafs man Ceroxydul und Kali als isomorph sich vertretende Basen betrachtet (1). Schwefels. Ceroxydoxydul-Ammoniak entsteht

(1) Marignac (Ann. min. [5] XV, 275) erhielt bei dem freiwilligen Verdunsten einer schwefels. Ceroxydoxydul und schwefels. Kali enthaltenden Lösung kleine gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $Ce_3O_4, 4\,SO_3 + 4(KO, SO_3) + 4\,HO$, monoklinometrische Combinationen mit den Flächen $+P . -P . 0P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . (\frac{1}{2} P \infty) . + \frac{1}{2} P \infty$ u. a. (die Krystalle sind bald pyramidal durch das Vorherrschen von $+P$ und $-P$, bald tafelförmig durch das Vorherrschen von $0P$; es ist $+P : +P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 83^0 7'$, $-P : -P$ daselbst $= 92^0 23'$, $0P : \infty P \infty = 100^0 40'$, $0P : +P = 104^0 20'$, $0P : -P = 116^0 20'$, $0P : (\frac{1}{2} P \infty) = 134^0 10'$). Er erhielt auch ein diesem Kalidoppelsalz analoges Ammoniakdoppelsalz.

Cerverbindungen. in gleicher Weise; neben dem krystallinisch-körnigen Niederschlage, dessen Zusammensetzung der Formel $4(NH_4O, SO_3) + 2(CeO, SO_3) + Ce_2O_3, 3SO_3 + 4HO$ entspricht, bilden sich schöne grofse orangerothe monoklinometrische Krystalle (1) $9(NH_4O, SO_3) + CeO, SO_3 + 2(Ce_2O_3, 3SO_3) + 12HO$, welche sich in Wasser leicht lösen und beim Glühen reines Ceroxydoxydul hinterlassen.

Rammelsberg (2) hat ferner, an Bunsen's (3) und Holzmann's (4) Untersuchungen anknüpfend, besprochen, dafs die oxals. Salze der im Cerit enthaltenen Erden oder das durch Glühen daraus bereitete braune Oxydgemenge nach dem Glühen mit Magnesia mit Salpetersäure behandelt eine Lösung geben, welche erst hochrothe, dann gelbe, zuletzt rosenrothe Krystalle ausscheidet, deren gleiche rhomboëdrische Krystallform die Isomorphie der salpeters. Salze von Ceroxydul, Lanthanoxyd und Didymoxyd darthut. Rammelsberg selbst fand an intensiv gelbrothen Krystallen dieser Art, der rhomboëdrischen Combination $+ R . - \frac{1}{2}R . - 2R . 0R$, für R den Endkantenwinkel $= 82^\circ 0'$. Er bespricht noch, dafs das von Holzmann analysirte, von Carius gemessene Cer und Nickel einschliefsende salpeters. Doppelsalz auch dieselbe Krystallform hat (das von Carius als $-2R$ genommene Rhomboëder als R angenommen) und dafs sich, mit Ausnahme dieses Nickelsalzes, die Zusammensetzung der übrigen von Holzmann untersuchten salpeters. Doppelsalze durch die allgemeine Formel $3(RO, NO_5) + Ce_2O_3, 3NO_5 + xHO$ ausdrücken lasse, wo R = Ce und Mg, Zn o. K.

Lanthan- und Didym-Verbindungen. Marignac (5) erhielt bei dem Verdunsten einer Chlorlanthan und Quecksilberchlorid enthaltenden Lösung

(1) Ueber die Krystallform vgl. Jahresber. f. 1854, 326 (Schabus beschrieb dieses Salz als schwefels. Ceroxyd-Ammoniak); nahe kommende Resultate fand auch Rammelsberg (Neueste Forschungen in der krystallogr. Chem., 109). — (2) Pogg. Ann. CVIII, 435. — (3) Jahresber. f. 1858, 129. — (4) Daselbst, 132. — (5) Ann. min. [5] XV, 272.

Krystalle eines Doppelsalzes LaCl, 3 HgCl + 8 HO, farblose, in Wasser leicht lösliche aber nicht zerfliefsliche Würfel. Ebensolche, nur blafs-rosenrothe, Krystalle von der Zusammensetzung DiCl, 3 HgCl + 8 HO erhielt er aus einer Chlordidym und Quecksilberchlorid enthaltenden Lösung. Broms. Didymoxyd krystallisirt in rosenrothen luftbeständigen hexagonalen Prismen DiO, BrO_5 + 6 HO, welche nur selten deutliche Ausbildung an den Enden zeigen (an diesen Krystallen ∞P . P wurde P : P in den Endkanten = 147°58′, in den Seitenkanten = 67°0′ gefunden; sie sind deutlich spaltbar parallel 0P). In ähnlichen Krystallen wurde auch das broms. Lanthanoxyd erhalten.

Beryllium. Beryllerde u. Salze derselben.

G. Scheffer (1) hat Beiträge zur Kenntnifs der Beryllerde veröffentlicht. Für die Darstellung derselben gaben ihm die Methoden von Weeren (2) und von Debray (3) ungenügende Resultate, namentlich erheblichen Verlust an Beryllerde. Das Aufschliefsen des Berylls gelang ihm sehr gut durch Mengen von 7 Th. Beryll mit 13 Th. Flufsspath, Zugiefsen von etwa 18 Th. Schwefelsäurehydrat (in einer Bleischale, oder auch, namentlich bei Anwendung von etwas weniger Flufsspath, in einer Porcellanschale), Digeriren bei 100 bis 200°, wo viel Fluorsilicium entweicht; die Masse wird dann in einem geräumigen Tiegel bis nahe zum Rothglühen erhitzt und in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst. Aus der Lösung wird der gröfste Theil der darin enthaltenen Thonerde durch Zusatz von 1,7 Th. schwefels. Ammoniak oder der entsprechenden Menge schwefels. Kali als Alaun auskrystallisiren gelassen. Die Trennung der in der vom Alaun abgegossenen Flüssigkeit enthaltenen Beryllerde und Thonerde gelang weder

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 144; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 79; N. Arch. ph. nat. V, 180; Ann. ch. phys. [3] LVI, 112; Rép. chim. pure I, 317. — (2) Jahresber. f. 1854, 336. — (3) Jahresber. f. 1855, 357.

Beryllerde u. Salze derselben.

durch Anwendung von überschüssigem kohlens. Ammoniak noch durch Kochen mit essigs. Natron; wohl aber nach folgendem, auf eine Angabe von Debray (1) gegründetem Verfahren. Die vom Alaun abgegossene Flüssigkeit wird mit dem 6- bis 8fachen Vol. Wasser verdünnt 2 bis 3 Tage lang mit gekörntem Zink digerirt, dann mit dem Zink erhitzt und filtrirt; alle Thonerde wird hierbei als unlösliches basisches schwefels. Salz ausgeschieden, während die Beryllerde als zweifach-basisches schwefels. Salz zugleich mit schwefels. Zinkoxyd gelöst bleibt; der gröfste Theil des letzteren kann durch Zusatz von schwefels. Kali (1,4 Th. auf 1 Th. gelösten Zinks) zum Auskrystallisiren als schwefels. Zinkoxyd-Kali gebracht werden; die davon abgegossene Flüssigkeit wird mit überschüssigem essigs. Natron versetzt, das Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, und aus dem mit Ammoniak neutralisirten Filtrat alle Beryllerde durch Schwefelammonium ausgeschieden. Gemeiner Beryll gab nach diesem Verfahren stets 11 bis 12,5 pC. reine Beryllerde.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Zusammensetzung der Beryllerde durch BeO oder durch Be_2O_3 auszudrücken sei, hat Scheffer Verbindungen dieser Erde mit Phosphorsäure dargestellt und analysirt. Eine Lösung von salpeters. Beryllerde (letzteres Salz war zuletzt bei 120 bis 150° getrocknet gewesen, wo es noch keine Säure verlor und vollständig löslich blieb) giebt mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron einen weifsen unkrystallinischen pulverigen Niederschlag, über Chlorcalcium getrocknet $2BeO, HO, PO_5 + 6HO$ oder $2Be_2O_3, 3PO_5 + 21HO$; nach dem Trocknen bei 100° ist die Zusammensetzung $2BeO, HO, PO_5 + 2HO$ oder $2Be_2O_3, 3PO_5 + 9HO$. Eine mit überschüssigem Chlorammonium versetzte Lösung von salpeters. Beryllerde giebt mit phos-

(1) Jahresber. f. 1855, 359.

phors. Natron einen krystallinisch-körnigen weifsen Niederschlag, über Chlorcalcium getrocknet $BeO, NaO, NH_4O, PO_5 + 7 HO$ oder $Be_2O_3, 3 NaO, 3 NH_4O, 3 PO_5 + 21 HO$. Durch Auflösen der phosphors. Beryllerde in möglichst wenig Phosphorsäure und Concentriren der Lösung in der Wärme oder durch freiwilliges Verdunsten oder durch Ueberschichten von Alkohol liefs sich kein saures phosphors. Salz der Beryllerde krystallisirt erhalten; bei dem Vermischen einer solchen Lösung mit Alkohol schied sich ein gummiartiges Salz aus, bei 100° getrocknet $5 BeO, 8 HO, 2 PO_5$ oder $5 Be_2O_3, 24 HO, 6 PO_5$, welches durch Wasser zu einer sauren beryllerdehaltigen Flüssigkeit und einem unlöslichen phosphors. Beryllerdesalz zersetzt wird. Löst man die neutrale phosphors. Beryllerde in reiner Salpetersäure, oder versetzt man eine Lösung von phosphors. Beryllerde in Phosphorsäure mit derselben, so scheidet sich bei dem Eindampfen zur starken Syrupconsistenz ein Salz in sehr geringen Mengen (so dafs eine quantitative Analyse nicht ausgeführt werden konnte) in kleinen Kryställchen (anscheinend Rhomboëdern) aus, welches Beryllerde, Phosphorsäure und Salpetersäure nebst Wasser enthält, in Wasser löslich ist, aber dadurch zersetzt zu werden scheint. Eine Lösung von salpeters. Beryllerde giebt mit pyrophosphors. Natron einen weifsen pulverigen Niederschlag $2 BeO, PO_5 + 5 HO$ oder $2 Be_2O_3, 3 PO_5 + 15 HO$. — Scheffer betrachtet, bei der weit gröfseren Einfachheit der Formeln in welchen die Beryllerde als BeO angenommen, diese Formel für die Beryllerde als weit wahrscheinlicher, als die Formel Be_2O_3. Beryllerde u. Salze derselben.

Ueber die Fabrikation, die Eigenschaften und die Anwendungen des Aluminiums hat H. Sainte-Claire Deville (1) in einer besonderen Schrift ausführliche Mit- Aluminium.

(1) De l'aluminium; ses propriétés, sa fabrication et ses applications; Paris 1859; Anzeigen Rép. chim. appliquée I, 154; N. Arch. ph. nat. V, 44.

Aluminium. theilungen gemacht; Verbesserungen in der Aluminiumfabrikation liefs sich für England F. W. Gerhardt (1) patentiren; Beiträge zur Kenntnifs des Aluminiums, namentlich bezüglich der Bereitung, der Verarbeitung und der Eigenschaften dieses Metalls, veröffentlichte Karmarsch (2). Ueber die Dehnbarkeit des Aluminiums machten Degousse (3) und Fabian (4) Mittheilung (5). Christofle (6) veröffentlichte seine Erfahrungen über die ungemeine Härte und Zähigkeit der aus 9 Th. Kupfer auf 1 Th. Aluminium zusammengesetzten Aluminiumbronze. Zur Darstellung von Legirungen des Aluminiums mit Kupfer oder mit Eisen liefs sich Benzon (7) für Eng-

(1) Aus d. Rep. of Patent-Inventions, Juni 1859, 477 in Dingl. pol. J. CLII, 448; Rép. chim. appliquée I, 473. — (2) Aus d. Mittheilungen des Hannover'schen Gewerbevereins 1859, 70 in Dingl. pol. J. CLII, 441; Chem. Centr. 1859, 529. — (3) Rép. chim. appliquée I, 485 (wo eine Probe von Papier gegeben ist, welches mit einem nach Art der Goldblättchen äufserst dünn geschlagenen Aluminiumblättchen überzogen ist). — (4) Dingl. pol. J. CLIV, 437; Chem. Centr. 1860, 79. — (5) Degousse hat (Rép. chim. appliquée I, 488) auf die Leichtverbrennlichkeit des Aluminiums in dünnen Blättchen aufmerksam gemacht. Dieselbe Eigenschaft : dafs ein Aluminiumblättchen mit der Kante in eine Weingeistflamme gehalten in einem Momente mit glänzendem weifsem Lichte abbrennt und zusammengedrückt in einem Strome von Sauerstoffgas rasch stark erhitzt mit einer höchst blendenden blitzähnlichen Feuererscheinung in einem Augenblick verbrennt, hat auch Wöhler (Ann. Ch. Pharm. CXIII, 249; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 399) besprochen. Derselbe fand auch, dafs das Aluminium, welches in compacten Massen das Wasser bei 100° allerdings nicht bemerkbar zersetzt, dies in Form dünner Blättchen zwar langsam aber ganz unzweifelhaft thut; es bleibt ein in siedender verdünnter Salzsäure (die noch rückständiges Aluminium löst) unlöslicher Rückstand von Thonerde. Ueber die Fähigkeit des Aluminiums, sich zu dünnen Blättchen schlagen und zu Draht ziehen zu lassen, die Leichtoxydirbarkeit des Blattaluminiums (welches schon bei gewöhnlicher Temperatur sich allmälig oberflächlich in Thonerde umwandelt) und die Brüchigkeit des Aluminiumdrahts vgl. auch Bibra's Mittheilung in Ann. Ch. Pharm. CXIV, 382. — (6) Compt. rend. XLVIII, 690; Dingl. pol. J. CLII, 180. — (7) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, August 1859, 180 in Dingl. pol. J. CLIII, 356.

land das Verfahren patentiren, die letzteren Metalle oder ihre Oxyde mit reiner Thonerde und etwas mehr Kohle, als zur Reduction nöthig, innig gemengt in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel bis zur Reduction der Thonerde und dann bis zum Niederschmelzen der Legirung zu erhitzen. Ch. Tissier (1) hat Cailletet's (2) Angabe über die Amalgamirung des Aluminiums unter Mitwirkung einer galvanischen Batterie bestätigt; nach Tissier nimmt das Aluminium schon unter Mitwirkung wässerigen Alkali's das Quecksilber leicht an; das amalgamirte Aluminium verliert an der Luft rasch seinen Glanz, erwärmt sich und bildet Thonerde; es zersetzt das Wasser unter Wasserstoffentwickelung, Bildung von Thonerde und Ausscheidung des Quecksilbers; es wird durch Salpetersäure heftig angegriffen. Tissier theilt auch Einiges über die Vergoldung des Aluminiums mit. Aluminium.

Nach Ch. Tissier's (3) nur auszugsweise bekannt gewordenen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Verbindungen der Thonerde mit Basen existiren solche Verbindungen mit derselben Base nach verschiedenen Verhältnissen, und seien diese denen der in der Natur vorkommenden Fluoraluminium-Doppelsalze in der Art entsprechend, daſs der Fluorgehalt der letzteren in den ersteren einfach durch Sauerstoff vertreten sei. So correspondiren *A* dem Kryolith, *B* und *C* den verschiedenen Arten Chiolith (4), *D* einem noch unbekannten Fluordoppelsalz die beigesetzten Thonerde-Verbindungen : Thonerde-Verbindungen.

A :	Al_2Fl_3, 3 NaFl	Al_2O_3, 3 NaO
B :	2 Al_2Fl_3, 3 NaFl	2 Al_2O_3, 3 NaO
C :	Al_2Fl_3, 2 NaFl	Al_2O_3, 2 NaO
D :	Al_2Fl_3, NaFl	Al_2O_3, NaO.

(1) Compt. rend. XLIX, 54; Instit. 1859, 226; Dingl. pol. J. CLIII, 195. — (2) Jahresber. f. 1857, 249. — (3) Compt. rend. XLVIII, 627; J. pharm. [3] XXXV, 432; Instit. 1859, 111. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1227 f.

Thonerde-Verbindungen.

Für die Darstellung der Thonerde-Verbindungen scheint Tissier von dem Kryolith auszugehen, welcher bei der Behandlung mit Kalk je nach der Menge des letzteren verschiedene Zersetzungsproducte giebt. Bei Anwendung der der Theorie gerade entsprechenden Mengen Kryolith und Kalk bilden sich Thonerde-Natron, Thonerde-Kalk, Fluornatrium und Fluorcalcium; bei einem geringen Ueberschufs an Kalk Thonerde-Natron, Thonerde-Kalk, Natronhydrat und Fluorcalcium; bei grofsem Ueberschufs an Kalk Thonerde-Kalk, Natronhydrat und Fluorcalcium. Tissier sagt Nichts Specielleres bezüglich der Bereitung der nachstehenden Verbindungen, über deren Eigenschaften er Folgendes angiebt: *Thonerde-Natron* Al_2O_3, 3 NaO ist weifs, unkrystallisirbar, weniger ätzend als Natronhydrat, leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (stärkerer Alkohol könne der Verbindung Natron entziehen), sehr schwer schmelzbar; eine Lösung dieses Salzes giebt auf Zusatz von Säuren einen im Ueberschufs derselben sich wieder lösenden Niederschlag (nur Kohlensäure und Borsäure lösen den Niederschlag nicht wieder auf; auf diese Eigenschaft der Kohlensäure will Tissier ein Verfahren zur Fabrikation von Thonerde und Soda aus Kryolith gründen); Kalk zersetzt die Verbindung in ähnlicher Weise wie kohlens. Natron; die Verbindung wirkt auf Fette nicht verseifend (Beweis für die Abwesenheit von freiem Natron). *Thonerde-Kalk* erhalte man durch Zersetzung (der vorhergehenden Verbindung?) nach doppelter Wahlverwandtschaft von wechselnder Zusammensetzung, mit 33 bis 52 pC. Thonerde, ohne dafs in einem dieser Niederschläge die Thonerde oder der Kalk im freien Zustand vorhanden seien; der der Formel Al_2O_3, 3 CaO am nächsten kommende Niederschlag sei eine weifse, etwas gallertartige Substanz, in verdünnten Säuren leicht löslich, durch kochende Kalilauge nicht zersetzbar, schon bei Rothglühhitze zu einem undurchsichtigen, durch Säuren

wenig angreifbaren Glase schmelzend; durch siedende Borsäurelösung werde diese Verbindung zu $2 Al_2O_3, 3 CaO$.

Fluoraluminium. H. Sainte-Claire Deville (1) überzeugte sich an neuerdings erhaltenen besseren Krystallen von Fluoraluminium, dafs diese Verbindung nicht in Würfeln, wie er früher (2) angegeben, sondern in Rhomboëdern mit Endkantenwinkeln von $88^1/_2$ bis 89^0 krystallisirt. Für den Kryolith fand er die Zusammensetzung $Al_2Fl_3, 3 NaFl$ sowohl bei der Analyse durch Zerlegung des Minerals mit Schwefelsäure als bei der durch Zersetzung desselben mittelst Kalk bestätigt (3). Der Kryolith kann nach seinen Versuchen durch Kalk, wenn dieser nicht in zu grofsem Ueberschusse angewendet wird, unter Mitwirkung des Wassers vollständig zu Thonerde, Aetznatron und Fluorcalcium zersetzt werden; so bei dem Kochen von 1 Th. fein gepulvertem Kryolith mit dem aus 1 Th. kohlens. Kalk zu erhaltenden Aetzkalk und 30 bis 40 Th. Wasser.

Zirkonium. Stickstoffzirkonium. Bei einem Versuche, amorphes (aus Fluorzirkoniumkalium mittelst Natrium reducirtes) Zirkonium durch Erhitzen mit Aluminium in einem aus Aetzkalk gefertigten Tiegel auf Platinschmelzhitze zu krystallinischem umzuwandeln (das Erhitzen geschah in einem Gebläseofen; der Tiegel bekam dabei einen Sprung), erhielt J. W. Mallet (4) eine poröse dunkelgraue, Aluminiumkügelchen einschliefsende Masse, bei deren Behandlung mit verdünnter Salzsäure eine geringe Menge eisenschwarzer glänzender Blättchen (vielleicht krystallinisches Zirkonium) und Adern einer glänzenden goldfarbigen Substanz ungelöst blieben; letztere

(1) Instit. 1859, 143. — (2) Jahresber. f. 1856, 344. — (3) Deville fand in 100 Th. Kryolith:

A: 12,7 Al; 31,8 Na; 55,5 Fl. *B*: 12,8 Al; 31,6 Na; 55,6 Fl.

Das Mineral enthält nach seinen Untersuchungen kein Kalium, aber ein geringer Gehalt an Phosphorsäure (vgl. Jahresber. f. 1855, 353) wurde bestätigt gefunden. — (4) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 346; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXIII, 362; Chem. Centr. 1860, 94.

Stickstoff-zirkonium. zeigte unter dem Mikroscop deutliche Würfel, wurde durch Mineralsäuren (auch durch Königswasser) und Lösungen ätzender Alkalien nur wenig angegriffen, entwickelte bei dem Schmelzen mit Aetzkali reichlich Ammoniak, und schien auch bei längerem Zusammenstehen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, doch nur sehr wenig, unter Ammoniakbildung zersetzt zu werden. Amorphes Zirkonium, in einem Strom von Ammoniakgas in einer böhmischen Glasröhre bis zum Erweichen der letzteren erhitzt, wurde (ein beim Erhitzen bis zum Dunkelrothglühen eintretendes Erglimmen schien auf der Anwesenheit von etwas Zirkonerdehydrat zu beruhen) zu einem amorphen dunkelgrauen Pulver, das unter dem Mikroscop weiſse (wohl aus Zirkonerde bestehende) und schwarze Theilchen erkennen lieſs, nach vorherigem Erhitzen an der Luft zur Austreibung von freiem Ammoniak bei dem Schmelzen mit Aetzkali reichlich Ammoniak entwickelte, an der Luft zum Dunkelrothglühen erhitzt unter lebhaftem Erglimmen zu einer weiſsen, nun bei dem Schmelzen mit Aetzkali nur Spuren von Ammoniak entwickelnden Masse verbrannte. Ein ähnliches amorphes graues Pulver wurde erhalten durch Erhitzen von wasserfreiem Chlorzirkonium in Ammoniakgas. Amorphes Zirkonium, in einem Strom von trockenem Cyangas zum Hellrothglühen erhitzt, wurde (ganz in der oben angegebenen Weise trat auch hier Erglimmen ein) zu einem schwarzen, etwas in's Chocoladebraune ziehenden amorphen Pulver, das (vorher an der Luft mäſsig stark erhitzt) bei dem Schmelzen mit Aetzkali reichlich Ammoniak entwickelte, an der Luft stark erhitzt unter Verglimmen zu einer weiſsen Masse verbrannte, in Salzsäure unlöslich war, durch Königswasser kaum angegriffen wurde, durch heiſses Vitriolöl nur wenig und sehr langsam verändert wurde (das Vitriolöl bräunte sich und schwefligs. Gas schien sich zu entwickeln; Mallet betrachtet es als wahrschein-

lich, dieses schwarze Pulver möge aufser Zirkonium und Stickstoff auch Cyan enthalten).

Silicium. Kieselsäure.

Th. Scheerer (1) beschrieb ein Kieselsäure-Incrustat, welches sich aus flüssigem siliciumreichem Roheisen an den Wänden eines mit Thon bekleideten kastenförmigen Raumes, in welchen das Roheisen unmittelbar aus dem Hohofen abgelassen wurde, abgesetzt hatte. Die Kieselsäure bildete einen 1 bis 2 Linien dicken Ueberzug mit warzenförmigen Umrissen, welcher im Innern theils parallel- theils radial-faserige Structur zeigte; doch war sie nicht krystallinisch, sondern, wie die Löslichkeit in caustischem Kali nachwies, amorph. Scheerer hält es für möglich, dafs das Silicium des Roheisens ursprünglich krystallinisches Siliciumoxyd gebildet habe, welches dann mit Beibehaltung der Form in Kieselsäure umgewandelt worden sei. — H. Rose (2) beschrieb faserige Kieselsäure aus einem Hohofen von Rübeland im Harz. Dieselbe bestand aus seideglänzenden, concentrische Lagen bildenden Fasern, enthielt hin und wieder schwarze Punkte von Eisen und Graphit und wenige sehr kleine Würfel von Cyanstickstofftitan. Für die möglichst von den Beimengungen getrennte Kieselsäure fand Oesten das spec. Gew. 2,32. Mit Natron-Kalk geglüht entwickelte dieselbe eine sehr geringe (etwa 0,1 pC. Stickstoff entsprechende) Menge Ammoniak, wohl aus Stickstoffsilicium oder dem eingemengten Cyanstickstofftitan gebildet. Nach den bei der Untersuchung des Rückstands, der nach dem Behandeln dieser Kieselsäure mit Flufssäure und Erhitzen blieb, erhaltenen Resultaten schliefst Rose, dafs ihr 1,26 pC. Cyanstickstofftitan und 1,9 pC. Graphit beigemengt waren.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenmännischen Zeitung 1858, 107 in Jahrb. Min. 1859, 194. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 651 (vgl. auch daselbst CVIII, 25).

Kieselsäure. H. Rose (1) hat Untersuchungen und Ansichten über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure veröffentlicht. Er lehnt dieselben an Schaffgotsch's Bestimmungen des spec. Gewichts der Kieselsäure (2), nach welchen es zwei bestimmt verschiedene Zustände dieser Substanz giebt, in deren einem sie das spec. Gew. 2,6, in dem anderen das spec. Gew. 2,2 bis 2,3 hat. Die Kieselsäure vom spec. Gew. 2,6 findet sich nur krystallisirt (als Bergkrystall o. Quarz, im Sandstein oder Sand), oder mehr oder weniger krystallinisch-dicht (im Chalcedon, Chrysopras, Hornstein, Feuerstein, manchen Arten versteinerten Holzes und ähnlichen Kieselmassen); sie entsteht nur auf nassem Wege oder wenigstens mit Beihülfe von Wasser (Rose erinnert, daſs versteinertes Holz, welches krystallisirte Kieselsäure enthält, oft noch unverletzte Holzstructur erkennen läſst, daſs im Feuerstein deutliche Infusorien gefunden wurden und er die Ausfüllungsmasse von Versteinerungen der verschiedensten Animalien bildet, daſs endlich krystallinische Kieselsäure sich künstlich nur unter Mitwirkung von Wasser erhalten lieſs (3). Kieselsäure giebt bei dem Erstarren nach dem Schmelzen nur die amorphe Modification vom spec. Gew. 2,2; dieselbe Modification entsteht auch durch starkes Erhitzen der krystallinischen Kieselsäure (4), durch

(1) Pogg. Ann. CVIII, 1; N. Arch. ph. nat. VI, 5; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 163; Phil. Mag. [4] XIX, 32. — (2) Pogg. Ann. LXVIII, 147; Berzelius' Jahresber. XXVII, 53. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 11; f. 1851, 342; f. 1855, 6; f. 1857, 164 f. Vgl. aber auch Jahresber. f. 1854, 9. — (4) Ueber die Veränderungen der Kieselsäure bei hoher Temperatur, welche der ihres Schmelzpunktes nahe liegt, hat H. Rose Versuche angestellt. Ein durchsichtiger, keine Sprünge zeigender Bergkrystall von 2,651 sp. Gew. veränderte sich, der höchsten Temperatur eines Porcellan-Gutofens ausgesetzt, nicht; weniger durchsichtige Krystalle derselben Druse wurden zu einer leicht zu grobem Pulver zerdrückbaren Masse von 2,613 sp. Gew. Feinstes Bergkrystallpulver sinterte bei derselben Temperatur zu einem leicht zerdrückbaren Kuchen zusammen, welcher gepulvert das sp. Gew. 2,394 ergab; eine zweite gleiche Behandlung verringerte das sp. Gew. auf 2,329. Schwärzlicher

Zersetzen von Silicaten mittelst Säuren oder des Fluorsiliciums mittelst Wasser; auch die Kieselpanzer der Infusorien bestehen aus amorpher Kieselsäure und dieselbe Modification dieser Säure findet sich im Opal. Die krystallinische Kieselsäure löst sich feingepulvert in kochender verdünnter Kalilauge oder Lösung von kohlens. Alkali nur äufserst wenig im Vergleich zu der Menge, in welcher amorphe Kieselsäure von diesen Agentien gelöst wird; erstere löst sich in concentrirter Flufssäure langsam und ruhig, ohne erhebliche Wärmeentwickelung, während bei dem Eintragen von amorpher Kieselsäure in solche Flufssäure starke Erwärmung und Aufbrausen eintritt (1); bei dem Erhitzen mit Fluorammonium wird die amorphe Kieselsäure viel leichter und in gröfserer Menge verflüchtigt als die krystallinische. Amorphe Kieselsäure kann nach dem Glühen Wasser aufnehmen und dasselbe bei ziemlich hoher Temperatur als Hydrat zurückhalten. Kieselsäure.

Wird zu einer durch Einleiten von trockenem salzs. Gas in wasserfreien Alkohol oder auch durch Mischen von 4 Vol. wasserfreiem Alkohol und 1 Vol. concentrirter Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit unter Umrühren oder Schütteln so viel fein geriebenes reines (von Kohlensäure und Schlacken freies) Portland-Cement gesetzt, dafs etwa die Hälfte der Salzsäure neutralisirt wird, so entsteht, nach

Feuerstein von 2,591 sp. Gew. wurde in dieser Temperatur, ohne Formänderung, weifs und leicht zerreiblich, und das sp. Gew. des Pulvers war nun 2,237. Wird Kieselsäure vom sp. Gew. 2,2 lange der Weifsglühhitze ausgesetzt, so kann ihr sp. Gew. sich bis auf 2,3 erhöhen. — (1) Die Silicate verhalten sich nach Rose gegen Flufssäure ähnlich wie gegen Salzsäure; nur wirkt die erstere Säure im Allgemeinen energischer zersetzend ein. Solche Silicate, die durch Salzsäure leicht und unter Ausscheidung gallertartiger Kieselsäure zersetzt werden, werden durch Flufssäure mit derselben Heftigkeit zersetzt und gelöst wie Kieselsäure von 2,2 sp. Gew.; solche, die der Einwirkung der Salzsäure widerstehen, werden schwerer und langsamer gelöst.

Kieselsäure. A. Winkler (1), eine vollständig klare, leicht bewegliche und leicht filtrirbare Lösung; durch Aether läfst sich etwas von der gelösten Kieselerde ausziehen, die bei dem Verdunsten des Aethers in nicht wieder löslichen, beim Glühen durch Ausscheidung von Kohlenstoff sich schwärzenden Rinden zurückbleibt; bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entsteht nach der Entfernung des Alkohols elastische Kieselgallerte, die sich in dem, wie angegeben bereiteten, salzsäurehaltigen Alkohol nicht wieder löst. Nach seinen Versuchen über das Verhalten der Kieselsäure in anderen Substanzen betrachtet Winkler die Löslichkeit in salzs. Alkohol als eine characteristische Eigenschaft der Kieselsäure derjenigen durch verdünnte Säuren zersetzbaren Silicate, welche durch Feuer entstanden sind. Statt des Weingeistes kann man Holzgeist, statt der Salzsäure Salpetersäure (nicht aber Schwefelsäure, Oxalsäure oder Essigsäure) mit gleichem Erfolge anwenden. Die Löslichkeit der Kieselsäure unter den genannten Umständen glaubt Winkler einer Aufnahme von Alkohol an Stelle des Hydratwassers zuschreiben zu müssen. — W. Knop (2) bemerkt, dafs er bei früheren Untersuchungen (3) nach dem Ausfällen von Fluorkieselalkohol mit Harnstoff und Anilin gleichfalls Kieselsäure in dem Alkohol gelöst fand, die sich auch bei Zusatz von Aether nicht ausschied.

G. Rose (4) hat, mit Hinweisung darauf, dafs Marignac (5) für die Formel SiO_2 der Kieselsäure überwiegende Gründe geltend gemacht hat, und auf die von Deville und Troost (6) bezüglich der Dampfdichte des Chlorzirkoniums gefundenen Resultate, die Ansicht ausge-

(1) Chem. Centr. 1859, 673; Dingl. pol. J. CLIV, 57. — (2) Chem. Centr. 1859, 675; Dingl. pol. J. CLIV, 60. — (3) Jahresber. f. 1858, 146 ff. — (4) Pogg. Ann. CVII, 602; Jahrb. Min. 1859, 735; Phil. Mag. [4] XVIII, 262. — (5) Jahresber. f. 1858, 144. — (6) Jahresber. f. 1857, 11.

sprochen, es könne wohl auch eine mit dem Zinnstein SnO_2 und dem Rutil TiO_2 isomorphe Modification der Kieselsäure geben, welche in dem Zirkon, dessen Krystallform der der eben genannten Mineralien sehr nahe kommt, mit gleichfalls isomorpher Zirkonerde, deren Formel dann ZrO_2 zu schreiben, verbunden sei. Die Formel des gewöhnlichen Zirkons wäre dann SiO_2, ZrO_2 dafür, dafs man in ihm eine Verbindung zweier isomorpher Oxyde zu sehen habe, spricht nach Rose auch, dafs das von Hermann (1) als Auerbachit beschriebene Mineral, bei einer der des Zirkons sehr nahe kommenden Krystallform, dieselben Oxyde in einem anderen Verhältnifs, $3\,SiO_2$, $2\,ZrO_2$, enthält. Kieselsäure.

Delffs (2) hat daran erinnert, dafs die Mengen Kieselsäure, welche nach Yorke's Versuchen (3) 1 Aeq. Kohlensäure aus kohlens. Kali, kohlens. Natron und kohlens. Lithion austreiben, in dem durch die Formeln SiO_2 (wo Si = 14), $SiO_{1\frac{1}{2}}$ (wo Si = 10,5) und SiO (wo Si = 7) ausgedrückten Verhältnifs stehen.

W. Odling (4) hat erörtert, dafs durch Yorke's Versuche für die Kieselsäure gegenüber verschiedenen kohlens. Alkalien ein ähnliches Verhalten festgestellt sei, wie es die wasserfreie Phosphorsäure gegenüber verschiedenen Salzen derselben im wasserfreien Zustand flüchtigen Säure zeigt, nämlich aus ihnen verschiedene Mengen dieser Säure auszutreiben. (Odling giebt an, dafs wasserfreie Phosphorsäure bei dem Erhitzen mit schwefels. Magnesia Silicate.

(1) Jahresber. f. 1858, 708, wo die Formel irrig 4 ZrO, $3\,SiO_2$ angegeben war. — (2) N. Jahrb. Pharm. XII, 230. — (3) Jahresber. f. 1857, 161 f. Bloxam (in der S. 71 angef. Abhandl.) fand für das Verhalten der Kieselsäure gegen kohlens. Kali und kohlens. Natron mit denen Yorke's nahe übereinstimmende Resultate, und weiter, dafs nach dem Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit kohlens. Kali auf Zusatz von kohlens. Natron eine neue Menge Kohlensäure entwickelt wird. — (4) Phil. Mag. [4] XVIII, 368.

Silicate. gewöhnlich-phosphors. Magnesia $3MgO, PO_5$, bei dem Erhitzen mit schwefels. Kali aber metaphosphors. Kali KO, PO_5 bildet.) Er entwickelt die Ansicht, dafs es verschiedene kiesels. Salze geben möge, wie es verschiedene phosphors. Salze giebt, und verschiedene Modificationen der Kieselsäure, wie wir verschiedene Modificationen der Phosphorsäure kennen. Er vergleicht die verschiedenen kiesels. Salze den gewöhnlich phosphors., den metaphosphors. und den pyrophosphors. Salzen; wir geben die Vergleichung mit den von Odling angenommenen Formeln und setzen die der älteren Schreibweise entsprechenden in Klammern bei :

Kiesels. Salze :	Phosphors. Salze :
$M_4Si\Theta_4$ (o. $2MO, SiO_2$)	$M_3P\Theta_4$ (o. $3MO, PO_5$)
$M_2Si\Theta_3$ (o. MO, SiO_2)	$MP\Theta_3$ (o. MO, PO_5)
$M_6Si_2\Theta_7$ (o. $3MO, 2SiO_2$)	$M_4P_2\Theta_7$ (o. $2MO, PO_5$).

Odling hebt hervor und erläutert an Beispielen, dafs — mit Ausschlufs thonerdehaltiger Silicate und solcher, die einen Ueberschufs von Kieselsäure enthalten — die bekannten Silicate sich auf die eine oder die andere dieser allgemeinen Formeln beziehen lassen. Er bezeichnet die kiesels. Salze von der Formel $M_4Si\Theta_4$ (o. $2MO, SiO_2$) als *Orthosilicate*, die von der Formel $M_2Si\Theta_3$ (o. MO, SiO_2) als *Metasilicate*.

F. Bothe (1) hat einige krystallinische Schlacken untersucht.

A durchaus krystallinische, stellenweise bis $^1/_2$ Zoll lange deutliche Krystalle zeigende Hohofenschlacke von der Bettinger Schmelze bei Lebach (in der Gegend von Saarbrücken ?); die Krystalle sind quadratische Combinationen $\infty P . 0P . \infty P\infty . P . P\infty$ ($\infty P : P = 123^0 12'$, $0P : P = 146^0 29'$; Länge der Hauptaxe in $P = 0{,}46656$), ohne deutliche Spaltbarkeit, von spec. Gew. 2,908, glasartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend, rehbraun bis hell-topasfarbig (an demselben Krystall); vor dem Löthrohr sind sie schwierig zu dunkelgrünem Glase schmelzend; sie werden nur sehr fein gepulvert durch concentrirte Salzsäure angegriffen, wobei die Masse langsam und unvollständig

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 222.

gelatinirt; **Bothe** betrachtet nach der Form und der nahezu durch $2(3\,RO, SiO_3) + R_2O_3, SiO_3$ ausdrückbaren Zusammensetzung diese Schlacke als dem Humboldtilith entsprechend. *B* Frischschlacke vom Hüttenwerke Dillingen bei Saarlouis, ein lockeres Haufwerk kleinerer Krystalle, deren äufsere wenig glänzend und fast bleigrau, die inneren stark glänzend und rein eisenschwarz sind; die Krystalle sind rhombische Combinationen $\infty P \,.\, 2\breve{P}\infty$ mit $0P \,.\, \infty\breve{P}\infty \,.\, \infty\bar{P}\infty \,.\, \bar{P}\infty \,.\, \breve{P}\infty \,.\, P$ ($\infty P : \infty P = 130^0 30'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 119^0 20'$, $2\breve{P}\infty : 2\breve{P}\infty$ daselbst $= 81^0 36'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ daselbst $= 75^0 15'$), ziemlich deutlich nach $0P$ spaltbar, von spec. Gew. 3,396, vor dem Löthrohr kaum schmelzbar, mit concentrirter Salzsäure vollständig gelatinirend; untersucht wurden *a* ausgelesene Krystalle, *b* derbere Masse; namentlich die Zusammensetzung der ersteren entspricht nahezu der Chrysolithformel $3\,RO, SiO_3$. Silicate.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	KO	S	P	Cl	Summe
A	38,41	14,19	0,38	40,25	1,46	2,65	Spur	2,27	0,42	0,10	—	100,13
B *a*	28,79	0,48	—	0,38	0,15	69,23	Spur	0,85	Spur	Spur	Spur	99,88
B *b*	28,19	0,54	—	Spur	0,11	69,86	Spur	0,82	Spur	Spur	Spur	99,52

W. **Fairbairn** und T. **Tate** (1) haben Untersuchungen veröffentlicht über den Widerstand gläserner Kugeln und Cylinder gegen äufseren Druck und über die Stärke verschiedener Glassorten bei Dehnung und Zusammendrückung. Glas.

A. **Vogel** d. j. (2) fand, dafs an s. g. Glasthränen (Glastropfen mit langem dünnem Schweife, welche durch Eintropfen geschmolzenen Glases in kaltes Wasser dargestellt werden und bei dem Abbrechen der Spitze des Schweifes unter schwacher Detonation ihrer ganzen Masse nach zu einem feinen Pulver zerfallen) durch Einlegen derselben in Flufssäure die äufsere Hülle entfernt werden kann, ohne dafs ein Zerfallen des Glaskörpers eintritt (letzteres hatte an so behandelten Glasthränen auch nicht bei dem Abbrechen der Spitze des zurückgebliebenen Schweifes statt, wohl aber bei einem leichten Hammerschlag).

(1) London R. Soc. Proceedings X, 6; Phil. Mag. [4] XVIII, 535. Ueber die Zusammendrückbarkeit von gläsernen Kugeln und Cylindern vgl. auch **Fairbairn** in Rep. 28. Brit. Assoc. f. 1858, 174. — (2) Aus N. Repert. Pharm. VIII, Heft 6 in J. pr. Chem. LXXVII, 481; Dingl. pol. J. CLIII, 463.

Glas.

Ueber die Eigenschaft gewisser Gläser, bei dem Erwärmen trübe zu werden (1), haben A. Vogel d. j. und Reischauer (2) Untersuchungen angestellt. Sie fanden in den diese Eigenschaft zeigenden Gläsern (die Trübung kann bei einigen schon bei 100° eintreten) einen bedeutend vorwiegenden Kaligehalt und geringen Natron- und Kalkgehalt (3). Die Oberfläche solcher Gläser enthält Wasser (die bei dem Erhitzen sich trübende und zu perlmutterartig glänzenden Schüppchen werdende Schichte enthielt in einem Falle 12 pC. Wasser). Glas, welches die Disposition, Wasser aufzunehmen und dann beim Erwärmen sich zu trüben, hat, erhält die letztere Eigenschaft, die es bei Einwirkung der Luft nur langsam gewinnt, bei mehrtägigem Erwärmen mit concentrirter Lösung von salpeters. Zinkoxyd (auch von salpeters. Silberoxyd u. a.), und in der letzteren Flüssigkeit sehen Vogel und Reischauer ein Mittel, solche Gläser, die überhaupt dem Erblinden ausgesetzt sein werden, zu entdecken.

Die Zersetzung, welche in den Ruinen von Ninive gefundene Glasstücke zeigen, beschrieb Brewster (4).

Stickstoffsilicium.

Nach Wöhler und H. Sainte-Claire Deville (5) verbindet sich das Silicium, wie das Bor und das Titan, bei sehr hoher Temperatur mit freiem Stickstoff. Als krystallisirtes Silicium in einem kleinen hessischen Tiegel, welcher verschlossen so in einem zweiten weiteren gutverschlossenen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 697. — (2) Dingl. pol. J. CLII, 181; Chem. Centr. 1859, 419. — (3) Von solchen Gläsern ergab *A* schwach bläuliches Spiegelglas, *B* ungeschliffenes Fensterglas, *C* fleckiges Fensterglas die Zusammensetzung:

	SiO_3	Al_2O_3 Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	MgO u. MnO	Summe
A	65,16	3,39	4,69	22,31	2,47	Spur	98,02
B	64,04	1,69 *)	7,80	20,64	4,94	Spur	99,11
C	66,47	3,10 *)	5,60	18,79	5,61	—	99,57

*) darin Spuren von Eisen.

(4) Instit. 1859, 363. — (5) Ann. Ch. Pharm. CX, 248; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 499; Chem. Centr. 1859, 570.

sich befand, dafs der Zwischenraum mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver ausgefüllt war, über eine Stunde lang dem heftigsten Coaksfeuer ausgesetzt wurde, wandelte sich das Silicium gröfstentheils zu einer lockeren bläulichen Masse um, die mit einer leicht ablösbaren zusammenhängenden faserigen, dem Bergkork ähnlichen Substanz bedeckt war; letztere war weifs, nur an der Oberfläche durch mikroscopische dunkel-tombakfarbene Krystalle (deren Natur nicht zu ermitteln war) gefärbt. Sowohl die korkartige als die bläuliche Masse entwickelte mit Kalihydrat geschmolzen viel Ammoniak; aus der bläulichen Masse, welche neben Stickstoffsilicium noch unverändertes Silicium enthielt, liefs sich ersteres reiner durch Erhitzen in trocknem Chlorgas erhalten (das Stickstoffsilicium wie das Stickstoffbor bleibt bei starker Glühhitze in Chlor unverändert). Als Stickstoffsilicium in einem Strome feuchten Kohlensäuregases zum starken Glühen erhitzt wurde, verflüchtigte sich kohlens. Ammoniak und amorphe Kieselsäure blieb als Rückstand; die Zersetzung ging nur langsam aber vollständig vor sich. Das aus dem Siliciumchlorid dargestellte Stickstoffsilicium zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig das Wasser. Siliciumkrystalle wurden bei dem Glühen in feuchtem Chlorgas zu durchsichtigen aber leicht zerreiblichen Pseudomorphosen von Kieselsäure. — Deville und Wöhler gedenken noch der Möglichkeit, dafs in der Bildungsperiode der Erde das Silicium Stickstoffsilicium gebildet habe und die Umwandlung des letzteren durch Wasser bei erhöhter Temperatur Kieselsäure und Ammoniak habe entstehen lassen (1). Stickstoffsilicium.

H. Rose hat die Veröffentlichung der Resultate, welche ihm die Untersuchungen über Niobverbindungen ergaben, fortgesetzt (2). Niob-Verbindungen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 92; f. 1858, 790. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 151 ff.

Niobverbindungen.

Ueber das *Stickstoffniob* theilt er Folgendes mit (1). Es bildet sich unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasser bei dem Ueberleiten von Ammoniakgas über Niobsäure bei starker Rothglühhitze; das entstehende schwarze Pulver, welchem stets noch mehr oder weniger unveränderte Niobsäure beigemengt ist, leitet sehr gut die Electricität, zeigt indessen keinen Metallglanz; bei dem Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt es viel Ammoniak und beim Zutritt der Luft verbrennt es mit lebhaftem Glanze zu Niobsäure. Bei dem Erhitzen der Niobsäure in einem Strome von Cyangas wird sie schnell zersetzt, unter Bildung eines die Electricität sehr gut leitenden dunkelschwarzen Pulvers, welches aufser Stickstoff auch noch Kohlenstoff, doch weit weniger als dem Verhältnifs des Cyans entspricht, enthält. Am reinsten wird das Stickstoffniob erhalten durch Erhitzen von Niobchlorid in Ammoniakgas; das vom zugleich entstehenden Chlorammonium durch Behandlung mit Wasser befreite Stickstoffniob ist ein dunkelschwarzes Pulver, das von Salpetersäure und selbst von Königswasser fast gar nicht, leicht aber unter Entwicklung rother Dämpfe von einer Mischung aus Salpetersäure und Flufssäure angegriffen wird.

Bezüglich der [früher als Pelopsäure bezeichneten (2)] *Niobsäure* erinnert Rose (3), dafs dieselbe bisher nur aus dem gelben Niobchlorid, sowie durch Rösten des Schwefelniobs und des Stickstoffniobs erhalten, in den natürlich vorkommenden niobhaltigen Mineralien aber nicht gefunden wurde. Er bespricht ihre Aehnlichkeit mit der Tantalsäure und die Verschiedenheiten in dem Verhalten beider Säuren.

(1) Berl. Acad. Ber. 1859, 12; J. pr. Chem. LXXVI, 245; Chem. Centr. 1859, 204; Ann. Ch. Pharm. CX, 140; Ann. ch. phys. [3] LVI, 111; Instit. 1859, 227; ausführlich Pogg. Ann. CVI, 141. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 354 f.; f. 1858, 153. — (3) Berl. Acad. Ber. 1859, 439; J. pr. Chem. LXXVIII, 98; Chem. Centr. 1859, 678; ausführlich Pogg. Ann. CVII, 409.

Die Niobsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur weiſs, in der Hitze gelblich. Nach der Vereinigung mit starken Basen und dem Glühen der Verbindungen ist sie ebenso schwer wie die Tantalsäure von den Basen zu befreien, und nur durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali gelingt dies vollständig. Die durch Zersetzung des Niobchlorids mittelst Wasser erhaltene Niobsäure hat ein anderes spec. Gew. als die mit saurem schwefels. Kali geschmolzene; erstere selbst ist verschieden, je nachdem das Chlorid durch plötzliches Uebergieſsen mit Wasser oder durch langsame Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird, im ersteren Falle nach dem von einer Feuererscheinung begleiteten Glühen glasartig, im letzteren krystallinisch. Die bei der Behandlung von Niobchlorid mit Wasser dargestellte Niobsäure ist in der geringen Menge gleichzeitig sich bildender Salzsäure nicht ganz unlöslich. Aus der Lösung der niobs. Alkalien wird die Niobsäure durch Salzsäure niedergeschlagen; geschieht die Fällung in der Kälte und unter Vermeidung eines allzugroſsen Ueberschusses an Säure, so kann sie eine vollständige sein; wird aber das niobs. Alkali mit einem Ueberschusse von Salzsäure versetzt und damit gekocht, so entsteht eine trübe Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser zu einer klaren Lösung wird; in letzterer kann verdünnte Schwefelsäure nur dann, wenn nicht zuviel Salzsäure zugegen ist, eine Fällung bewirken. Salpetersäure verhält sich gegen die Lösungen der niobs. Alkalien ähnlich wie Salzsäure. Phosphor-, Arsen-, Oxal-, Wein-, Trauben- und Citronsäure bewirken in diesen Lösungen keine Fällung, wohl aber Essigsäure; Cyanwasserstoffsäure macht sie nur opalisirend; Gerb- und Gallussäure bewirken darin keine Fälung, aber auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure entsteht ein orangerother Niederschlag. Wird aus einer Lösung von niobs. Alkali durch Zusatz von Salzsäure der gröſste Theil der Niobsäure ausgefällt und nun metallisches Zink zugesetzt, so färbt sich während der Wasserstoffentwicklung die Niobsäure blau und dann braun, Niobverbindungen.

Niobverbindungen.

nach längerer Zeit wieder weifs; bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure statt der Salzsäure tritt die blaue Färbung etwas langsamer aber gewöhnlich reiner auf; am sichersten wird sie bei Anwendung von Salzsäure mit einem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die gebläute Niobsäure wird durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak braun gefärbt, bei Zutritt der Luft dann bald wieder weifs. — Wie die Tantalsäure zeigt auch die Niobsäure beträchtliche Schwankungen im spec. Gewicht. Mit saurem schwefels. Kali geschmolzene Niobsäure ergab es = 6,140 bis 6,146, auch noch etwas geringer (solche Säure zeigt unter dem Mikroscop keine krystallinische Structur), nach 3stündigem Glühen in Kohlenfeuer = 6,48, der stärksten Hitze eines Porcellan-Gutofens ausgesetzt (sie bestand nun aus mikroscopischen Krystallen) = 5,83. Das spec. Gew. der aus dem Chlorid erhaltenen Säure wurde nach schwachem Glühen = 5,9 bis 5,98 (bisweilen auch bis zu 5,706 herab und bis zu 6,239 hinauf) gefunden, nach starkem Rothglühen in Kohlenfeuer = 6,1 bis 6,4 (einmal selbst bis 6,725); durch Erhitzen dieser Säure auf die höchste Temperatur des Porcellanofens wurde sie krystallinisch, zeigte aber auch nun das geringere spec. Gew. 5,79. Einem halbstündigen Weifsglühen in einem Gebläsefeuer ausgesetzt gewesene Niobsäure war nur theilweise krystallinisch, vom spec. Gew. 5,51 bis 5,52.

Wie Rose in einer weiteren Mittheilung über die *niobs. Salze* (1) darlegt, bildet die Niobsäure ein Hydrat, dessen Zusammensetzung indessen schwierig zu bestimmen ist. Aus dem Chlorid durch Zersetzung desselben mit Wasser erhalten, zeigt es beim Glühen eine starke Lichterscheinung, nicht aber wenn aus der vorher mit saurem schwefels. Kali geschmolzenen Niobsäure dargestellt. — Die Niob-

(1) Berl. Acad. Ber. 1859, 527; J. pr. Chem. LXXVIII, 102; Chem. Centr. 1859, 749; ausführlich Pogg. Ann. CVII, 566.

säure ist in ihrem Verhalten gegen Basen der Tantalsäure sehr ähnlich. Von ihren Verbindungen mit Basen sind nur die mit Alkalien in Wasser löslich. Das niobs. Kali läfst sich nicht durch Schmelzen der Niobsäure mit Kalihydrat rein darstellen, da es wie das tantals. Kali nach jedem Verhältnifs in Kalihydrat löslich ist und sich nicht durch Krystallisation isoliren läfst; auch durch Schmelzen der Niobsäure mit kohlens. Kali läfst sich neutrales niobs. Kali nicht rein darstellen. Die Lösungen der Niobsäure in Kalihydrat und namentlich die in kohlens. Kali verhalten sich in sofern von den analogen Lösungen der Tantalsäure verschieden, dafs sie auch in verdünnten Lösungen sehr wenig durch Kochen zersetzt werden. Aus der Lösung des niobs. Kali's fällt Kohlensäure nur bei sehr langem Durchleiten die Niobsäure als saures Salz von sehr voluminöser Beschaffenheit. Die Niobsäure treibt die Kohlensäure aus dem kohlens. Kali nicht auf nassem Wege aus, wohl aber bei dem Schmelzen, unter Bildung von Verbindungen $6KO, 5NbO_2$ und $7KO, 5NbO_2$; die Menge der austretenden Kohlensäure wächst mit der Dauer des Schmelzens. Unter den niobs. Salzen ist das Natronsalz das wichtigste; man erhält es im neutralen Zustande, ähnlich wie das tantals. Natron, durch Eintragen von Niobsäure in schmelzendes Natronhydrat (dabei zeigt sich starke Feuererscheinung) und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser, wobei zuerst nur das überschüssige Natronhydrat und erst später in dem reinen Wasser das niobs. Natron gelöst wird; dieses Salz ist $NaO, 2NbO_2$ und krystallisirt meistens mit 7, manchmal mit 5HO. Aufser dem neutralen Salze erhält man durch Zusammenschmelzen der Niobsäure mit kohlens. Natron auch saure Salze; ebenso auch bei der, indessen äufserst langsam erfolgenden, Zersetzung des gelösten neutralen Salzes durch Kohlensäure. Bei dem Zusammenschmelzen abgewogener Mengen von Niobsäure und kohlens. Natron wird, wenn die Hitze nicht allzuhoch steigt, so viel Kohlensäure ausgetrieben, dafs die Verbindung

Niobverbindungen.

Niobverbindungen.

NaO, NbO_2 entsteht; hei stärkerer Hitze entweicht indessen noch mehr Kohlensäure. Bei Zusatz von Chlorammonium zu einer Lösung des niobs. Natrons erfolgt sogleich ein Niederschlag, der indessen nur wenig Ammoniak enthält. Fügt man aber zu der Lösung ein neutrales Salz mit irgend einer nicht alkalischen Base, so werden niobs. Salze gefällt, deren Zusammensetzung der des neutralen niobs. Natrons analog ist; Rose hat die neutralen Verbindungen der Niobsäure mit Magnesia, Zinkoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Kupferoxyd untersucht, in welchen allen der Sauerstoffgehalt der Säure das Vierfache von dem der Base ist.

Endlich hat Rose noch Mittheilungen gemacht über die *Verbindungen des Unterniobs mit Chlor und Fluor* (1). Unterniob nennt er die allotropische Modification des Niobs, die sich mit Sauerstoff zu einer Säure, der Unterniobsäure, von geringerem Sauerstoffgehalt, als der der Niobsäure ist, vereinigt. Die Unterniobsäure kann nicht direct durch Oxydation, nur indirect nach vorgängiger Umwandlung zu Niobchlorid in Niobsäure übergeführt werden. Das Unterniob bildet mit Chlor, Fluor und Schwefel Verbindungen, welche der Unterniobsäure analog zusammengesetzt sind. — Das Unterniobchlorid wurde früher von Rose unter der Bezeichnung Niobchlorid beschrieben (2). Zur Ermittelung seiner Zusammensetzung wurde bestimmt, wieviel Salzsäure und wieviel Unterniobsäure bei seiner Zersetzung durch Wasser entsteht; im Mittel aus 10 Versuchen ergaben 100 Th. des Chlorids 48,21 Chlor und 61,83 Unterniobsäure. Rose fand indessen, dafs das von ihm auch mit gröfster Sorgfalt bereitete Unterniobchlorid

(1) Berl. Acad. Ber. 1859, 549; J. pr. Chem. LXXVIII, 183; Chem. Centr. 1859, 849; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 104; ausführlich Pogg. Ann. CVIII, 273 u. 465; daraus im Ausz. Chem. Centr. 1860, 181. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 353 f.; f. 1858, 152 f.

Niobverbindungen.

noch etwas Sauerstoff enthielt; bei dem Erhitzen desselben in Schwefelwasserstoffgas wurde es unter Chlorwasserstoffbildung zu Unterschwefelniob, wobei immer auch etwas Wasser auftrat (sorgsam bereitetes Tantal- oder Niobchlorid gab bei gleicher Behandlung kein Wasser). Bei dem Erhitzen von Unterniobchlorid in Schwefelkohlenstoffdampf wird es geschwärzt und etwas Unterschwefelniob bildet sich (Tantal- und Niobchlorid werden durch Schwefelkohlenstoffdampf nicht zersetzt); während dieses zurückbleibt, verflüchtigt sich weifses Unterniobchlorid mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen, wonach es also ein, wenn auch schwierig darzustellendes, sauerstofffreies Unterniobchlorid giebt. Nach Rose verhalten sich die Sauerstoffgehalte der aus dem Unterniobchlorid mittelst Wasser dargestellten Unterniobsäure und der Niobsäure wie 3 zu 4; unter Annahme des für das Niob nach den Analysen des Niobchlorids angenommenen Atomgewichts (1) ergiebt sich für das sauerstofffreie Unterniobchlorid die Formel Nb_2Cl_3 und ein Gehalt an 47,86 pC. Niob und 52,14 pC. Chlor. — Das Hydrat der Unterniobsäure löst sich schon in der Kälte leicht in, namentlich rauchender, Flufssäure; die Lösung giebt aber keine Krystalle eines Fluorids; beim Erhitzen giebt die Lösung Flufssäuredämpfe aus und behutsam abgedampft läfst sie eine Masse, die bei stärkerem Erhitzen und Glühen dicke weifse Dämpfe von Fluorid ausstöfst und Unterniobsäure hinterläfst. Die geglühte Unterniobsäure löst sich zwar nicht in Flufssäure, verbindet sich aber zum Theil mit derselben; destillirt man dann das Ganze in einer Platinretorte und leitet die Dämpfe in Wasser, so verflüchtigt sich nur Flufssäure und das Wasser enthält keine Unterniobsäure, auch wenn der Inhalt der Retorte bis zur Trockne destillirt wird. Wird aber geglühte Unterniobsäure in einer Platinretorte mit Fluſs-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 153.

Niobverbindungen. säure übergossen und dann concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, so entwickeln sich schon ohne äufsere Erhitzung Dämpfe von Unterniobfluorid; bei dem Erhitzen aber hört das Verdampfen des letzteren auf und nur Flufssäure geht über (das Fluorid wird also durch Schwefelsäure bei dem Erhitzen zersetzt). Wie das Tantal- und das Niobfluorid verbindet sich auch das Unterniobfluorid mit anderen Fluormetallen; von solchen Verbindungen hat Rose die mit Fluorkalium und mit Fluornatrium dargestellt. Erstere ist 2 KFl, Nb_2Fl_3 (wurde gewöhnlich mit Fluorkalium gemengt erhalten), letztere NaFl, Nb_2Fl_3 (wurde stets mit NaFl, HFl gemengt oder verbunden erhalten). Diese Verbindungen sind in Wasser löslich, sauer reagirend; Schwefelsäure fällt erst, wenn die damit versetzte Lösung bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäure eingedampft wird, Unterniobsäure. Die Fluorkaliumverbindung bleibt bei dem Schmelzen länger unzersetzt, als die analogen Tantal- und Niobverbindungen, zuletzt aber wird sie zu einer unschmelzbaren, alkalisch reagirenden, blauen Masse; die Fluornatriumverbindung schmilzt nicht bei dem Glühen und wird auch nicht blau.

Molybdän. Molybdänsäure. Bei dem freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Molybdänsäure in Aetzammoniak entstandene grofse durchsichtige monoklinometrische Krystalle ergaben bei Maly's (1) Analysen, abweichend von den früher gemachten Erfahrungen, die Zusammensetzung NH_4O, $4 MoO_3 + 2 HO$.

Phosphormolybdän. Wöhler (2) hat Mittheilungen gemacht über Versuche, welche Rautenberg zur Darstellung von Phosphormolybdän nach dem früher (3) bereits zur Darstellung von krystallisirtem Phosphorwolfram in Anwendung gebrachten Verfahren angestellt hat. Ein Gemenge von 1 Th. gelber phos-

(1) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 25; J. pr. Chem. LXXVIII, 326; Chem. Centr. 1860, 321. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIX, 374; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 381. — (3) Jahresber. f. 1851, 346.

phorsäurehaltiger Molybdänsäure und 2 Th. geschmolzener kalkhaltiger Phosphorsäure gab, eine Stunde lang in einem Kohlentiegel einem sehr heftigen Coaksfeuer ausgesetzt, eine blasige graue, aus metallisch-glänzenden Kryställchen und phosphors. Kalk bestehende, in den Höhlungen mit jenen Kryställchen ausgekleidete Masse. Durch abwechselndes Behandeln derselben mit Salzsäure und Natronlauge wurden die Kryställchen rein erhalten. Diese sind Phosphormolybdän Mo_2P; sie bilden ein graues Pulver von 6,167 spec. Gew., sind höchst schwer schmelzbar, oxydiren sich beim Glühen an der Luft allmälig ohne zu verbrennen, auf schmelzendem Salpeter aber unter Feuererscheinung, werden von concentrirter heifser Salpetersäure zu Phosphorsäure und Molybdänsäure gelöst, bilden in Chlorgas gelinde erwärmt ohne Feuererscheinung Molybdän- und Phosphorchlorid, leiten die Electricität, entwickeln unter Salzsäure mit Zink in Berührung Wasserstoffgas und reduciren bei Zusatz eines Kupfersalzes an ihrer Oberfläche Kupfer. Phosphormolybdän.

Ein Oxysulfuretsalz von Molybdän mit Schwefelammonium wurde durch Bodenstab (1) untersucht. Als in die Lösung einer unreinen, mit viel Chlorammonium versetzten Molybdänsäure in verdünnter Salzsäure, nach Uebersättigung der Lösung mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff bis zur Uebersättigung mit demselben eingeleitet war, bildeten sich kleine hochrothe Krystalle (die anfangs gelbe Flüssigkeit war nun dunkelrothbraun geworden), welche schnell mit Ammoniak abgewaschen, zwischen Fliefspapier und dann über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die in dieser Art erhaltenen Krystalle waren wasserfrei; sie lösten sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser unter rothbrauner Färbung, nicht in wasserfreiem Alkohol oder gesättigter wässeriger Chlorammoniumlösung; Schwefelmolybdän.

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 186.

aus der so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelammonium roch, gekochten Lösung schied sich bei nachherigem Erkalten ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver aus; ihre Lösung gab auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag von Schwefelmolybdän, ohne dafs sich Schwefelwasserstoff entwickelte, und die überstehende röthliche Flüssigkeit gab mit Ammoniak und mit Kali einen im Ueberschufs des Alkali's nicht löslichen braunen Niederschlag. Die für die Zusammensetzung dieser Krystalle gefundenen Zahlen entsprachen der Formel NH_4S, MoO_2S.

Haloïdverbindungen des Molybdäns.

W. Blomstrand (1) hat Mittheilungen gemacht über Haloïdverbindungen des Molybdäns, in welchen man seiner Ansicht nach zusammengesetzte unorganische Radicale annehmen kann.

Bei der Einwirkung von Brom auf metallisches Molybdän in höherer Temperatur ist gewöhnlich das Hauptproduct graugrünes, filzig zusammengeballtes und die Röhre leicht verstopfendes Sesquibromür Mo_2Br_3 neben einer geringen Menge von schwarzem nadelförmigem Bromid $MoBr_2$, aber aufserdem tritt meistens, wenigstens bei der Hitze einer doppelten Weingeistlampe, Molybdänbromür MoBr als feuerbeständiger amorpher rothgelber Körper auf. Dieses wird weder von Salzsäure noch von Salpetersäure, nicht einmal von kochendem Königswasser bemerkbar zersetzt, löst sich aber leicht und vollständig beim Erhitzen mit verdünnten caustischen Alkalien zu einer gelben Flüssigkeit (concentrirte Lösungen caustischer Alkalien bewirken völlige Zersetzung des Bromürs unter Ausfällung eines rein schwarzen Oxydhydrates). Die Bildung dieser gelben Lösung beruht darauf, dafs in dem Molybdänbromür $^1/_3$ des Broms gegen Sauerstoff ausgetauscht wird : $3\,MoBr + KO = KBr + Mo_3Br_2O$; letztere Verbindung scheidet sich mit 9 HO bei dem Stehen

(1) J. pr. Chem. LXXVII, 88.

Haloïdverbindungen des Molybdäns.

der gelben Lösung an der Luft (wo die Kohlensäure der letzteren einwirkt) allmälig in kleinen glänzenden goldgelben Krystallen ab, während bei dem Neutralisiren der gelben Lösung mit einer Sauerstoffsäure dasselbe Oxybromür mit 3 HO als flockiger oder körniger dunkelgelber Niederschlag ausgeschieden wird. Dieses Oxybromür ist löslich in Alkalien und in stärkeren Sauerstoffsäuren (die Lösung in verdünnter Schwefelsäure wird bei gelindem Erhitzen sogleich getrübt und zersetzt, während die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ohne Trübung bis zum Kochen erhitzt werden kann, aber bei dem Verdünnen zersetzt wird; die salpeters. Lösung läfst sich auch, doch nur eine Zeit lang, in der Wärme abdampfen); in den durch letztere Säuren hervorgebrachten gelben Lösungen bringen Silbersalze keinen Niederschlag hervor. Wird die durch Auflösen von Molybdänbromür in warmen verdünnten Aetzalkalien erhaltene gelbe Flüssigkeit mit Chlor-, Jod- oder Bromwasserstoffsäure versetzt, so bilden sich im Ueberschufs der Säure unlösliche, in verdünnten wässerigen Alkalien aber lösliche gelbe Niederschläge von der Zusammensetzung $Mo_3Br_2Cl + 3HO$, $Mo_3Br_2J + 3HO$ oder $Mo_3Br_2Br + 3HO$. Blomstrand ist geneigt, das Molybdänbromür als Mo_3Br_3 und in ihm und den eben erwähnten Verbindungen ein als *Bromomolybdän* bezeichnetes Radical Mo_3Br_2 anzunehmen, um das oben schon erwähnte Verhalten dieser Verbindungen, dafs ihr Bromgehalt nicht durch Silberlösung ausgefällt wird, sowie dafs ihr Molybdängehalt nicht durch Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz u. a. angezeigt wird, zu erklären.

Das dem Molybdänbromür entsprechende Chlorür hatte Blomstrand schon bei seiner früheren Untersuchung über das Verhalten des Chlors zum Molybdän (1), ohne es aber damals richtig zu erkennen, als

(1) Jahresber. f. 1857, 191.

Haloïdverbindungen des Molybdäns.

einen feuerbeständigen lichtgelben Körper erhalten. Er hat, um dieses Chlorür MoCl in gröfserer Menge zu gewinnen, mehrere Verfahrungsweisen versucht, die aber sämmtlich ein unreines Product ergaben. Es bildet sich bei (nicht allzu-) starkem Erhitzen des Sesquichlorürs ($Mo_2Cl_3 = MoCl + MoCl_2$) in einem Strom eines indifferenten Gases; ferner bei dem Erhitzen eines Gemenges von metallischem Molybdän und Quecksilberchlorür; auch, doch nur spurenweise, bei dem Ueberleiten von mit Kohlensäuregas stark verdünntem Chlorgas über metallisches Molybdän bei mäfsiger Hitze; endlich auch in kleiner Menge manchmal, wenn die Temperatur sehr hoch ist, bei der Darstellung des Chlorids aus einem Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle mit Chlorgas. Nach einer dieser Methoden dargestellt bildet das Chlorür ein amorphes Pulver von matt-gelber, in Folge von Verunreinigungen meist ins Grünliche ziehender Farbe. Es verhält sich gegen Alkalien ganz dem Bromür entsprechend, ist aber auch in Wasserstoffsäuren leicht und vollständig löslich. Die alkalische Lösung scheidet bei dem Stehen an der Luft das Oxychlorür Mo_3Cl_2O in Verbindung mit Wasser seltener krystallinisch (die Krystalle sind dann ganz klein, lichtgelb, stark glänzend), gewöhnlich als schleimigen amorphen Niederschlag aus; Säuren (am besten Essigsäure) fällen aus jener Lösung das Hydrat $Mo_3Cl_2O + 3HO$ als lichtgelbe Flocken, die sich, doch nur frisch ausgefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, leicht in stärkeren Säuren lösen. Blomstrand ist geneigt, auch diese Verbindung als ein zusammengesetztes Radical, das *Chloromolybdän* Mo_3Cl_2, enthaltend zu betrachten. — Haloïdverbindungen dieses Radicals lassen sich erhalten durch Behandlung von Mo_3Cl_2O oder von Molybdänchlorür geradezu mit Wasserstoffsäuren; bei dem Kochen bilden sich Lösungen, aus welchen jene Verbindungen dann krystallisiren. $Mo_3Cl_2Br + 3HO$ krystallisirt in glänzenden röthlichgelben dünnen Schuppen, die in Wasser unlöslich, in Al-

kohol löslich sind; aus der sofort bei 100° sehr stark eingedampften Lösung wurden auch kurze prismatische Krystalle $Mo_3Cl_2Br + 6HO$ erhalten, welche mit Wasser leicht eine Lösung geben, die nach kurzem Stehen sich trübt und ein körniges Pulver absetzt (bei Anwesenheit von viel Säure bleibt die Lösung klar); ebenso bildet auch Mo_3Cl_2J mit $3HO$ eine schuppig-krystallinische, in Wasser unlösliche Verbindung, mit $6HO$ der entsprechenden Bromverbindung sich ähnlich verhaltende, nur dunkeler rothgelbe Krystalle, und $Mo_3Cl_2Cl + 3HO$ tritt ebenfalls in dünnen Schuppen auf und ist in Wasser unlöslich, während $Mo_3Cl_2Cl + 6HO$ lichtgelbe feine Nadeln oder dünne Prismen bildet, die, wie die anderen Verbindungen mit $6HO$, in Wasser zu alsbald sich trübender Flüssigkeit löslich sind. Die sauren Lösungen dieser Verbindungen lassen sich auch bei Zutritt der Luft ohne merkliche Zersetzung wiederholt bis zur Trockne abdampfen; in Kohlensäure erhitzt geben diese Verbindungen anfangs nur Wasser ab, bei rascher gesteigerter Erhitzung auch etwas Wasserstoffsäure, wobei sich dem Rückstand etwas von der correspondirenden Sauerstoffverbindung oder selbst Molybdänoxydul beimengt ($Mo_3Cl_2Cl + HO = Mo_3Cl_2O + HCl$ und $Mo_3Cl_2Cl + 3HO = 3MoO + 3HCl$); beim Erhitzen der Verbindungen unter Zutritt feuchter Luft finden dieselben Zersetzungen, nur in gröfserem Mafsstabe, statt. Endlich vereinigen sich diese Verbindungen — was Blomstrand ganz besonders als Beweis dafür betrachtet, dafs sie Haloïdverbindungen zusammengesetzter Radicale seien — mit den Haloïdsalzen von Kalium oder Ammonium zu Doppelsalzen, welche bei dem Erkalten der sauren Auflösung fast vollständig auskrystallisiren. Diese Doppelsalze sind glänzend-strohgelb (die Chlorsalze) bis dunkelgelblichroth (die Jodsalze), von verschiedener, meist prismatischer Krystallform; durch Wasser werden sie im Allgemeinen zersetzt, indem das Alkalisalz in Lösung geht, die Molybdänverbindung aber in Wasser unlöslich (mit

Haloïdverbindungen des Molybdäns.

3HO) ausgeschieden wird; bei Gegenwart freier Säure sind sie in Wasser unzersetzt löslich; Alkohol löst einige (z. B. $Mo_3Cl_2Br + NH_4Br$) anscheinend unzersetzt, während er aus anderen ($Mo_3Cl_2Br + KBr$ z. B.) die Molybdänverbindung auszieht und das Alkalisalz ungelöst läfst. Aus diesen Doppelsalzen fällt Silberlösung nur die Hälfte des ganzen Gehalts an Haloïden (nicht den in dem angenommenen Radical enthaltenen Haloïdgehalt); die saure Auflösung wird auch bei tagelanger Einwirkung von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt (in alkalischer Lösung bewirkt Schwefelwasserstoff allmälig Zersetzung), und Blutlaugensalz bringt keine Fällung hervor.

Chrom. Nach Wöhler (1) läfst sich metallisches Chrom leicht aus dem violetten Chlorid mittelst schmelzenden Zinks reduciren. Man mischt 1 Th. Chromchlorid mit 2 Th. eines aus 7 Th. Chlornatrium auf 9 Th. Chlorkalium bereiteten Salzgemenges, drückt dieses Gemische fest in einen gewöhnlichen Tiegel, legt darauf 2 Th. granulirtes Zink und zu oberst wieder eine Schichte jenes Salzgemenges, erhitzt bis zum Glühen und Schmelzen des Tiegelinhalts, vermindert, wenn brodelndes Geräusch und das Erscheinen einer Zinkflamme bei momentanem Oeffnen des Tiegels das Sieden des Zinks anzeigen, die Hitze und läfst die Masse noch etwa 10 Minuten in Flufs, nimmt den Tiegel aus dem Feuer und befördert durch gelindes Aufstofsen desselben die Ansammlung des Metalls (langsames Erkaltenlassen des Tiegels scheint auf den Erfolg der Operation ohne Einflufs zu sein). Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man unter einer grünen Schlacke einen wohl geflossenen Zinkregulus, welcher mit Wasser gereinigt an der Oberfläche schimmernde kleine Chromkrystalle zeigt;

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 230; Nachrichten von der k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1859, 147; Arch. Pharm. [2] XCIX, 257; Chem. Centr. 1859, 561; J. pr. Chem. LXXVIII, 121; Ann. ch. phys. [3] LVI, 501; Chem. Gaz. 1859, 381.

durch Auflösen des Zinks mittelst öfters erneuerter verdünnter Salpetersäure erhält man das reducirte Chrom zinkfrei als ein krystallinisches Pulver, das zur sicheren Entfernung alles (im gewöhnlichen Zink enthaltenen) Blei's noch einmal mit Salpetersäure zu erhitzen und dann gut auszuwaschen ist. 30 Grm. Chromchlorid gaben einmal 6, ein andermal 7 Grm. Chrom (die berechnete Menge ist 10 Grm.). Das so dargestellte Chrom ist ein hellgraues, sehr krystallinisches, schimmerndes Pulver, das schon bei 50facher Vergröſserung tannenbaumförmige Krystallaggregate mit einzelnen sehr scharfen, stark glänzenden, fast zinnweiſsen Rhomboëdern erkennen läſst; es ergab bei 25^0 das spec. Gew. = 6,81; es wirkt nicht auf die Magnetnadel. An der Luft zum Glühen erhitzt läuft es, wie Stahl, gelb und blau an, ohne zu verbrennen, und erst nach und nach bedeckt es sich mit einer Lage von grünem Oxyd; in die mit Sauerstoffgas angeblasene Alkoholflamme gestreut verbrennt es mit Funkensprühen, doch weniger glänzend als Eisen; auf kaum zum Schmelzen erhitztem chlors. Kali verbrennt es mit blendendweiſsem Feuer zu chroms. Kali; von schmelzendem salpeters. Kali wird es leicht, doch ohne Feuererscheinung, zu Chromsäure oxydirt; in schmelzendem kohlens. Natron bleibt es unverändert. In Chlorgas erhitzt verglimmt es lebhaft zu violettem Chlorid; bei stundenlangem starkem Glühen in einem durch Kohlensäure zugeführten Strome von luftfreiem Wasserdampf wird es nur oberflächlich in grünes Oxyd verwandelt; von Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung leicht zu blauem Chlorür gelöst. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf das Chrom, aber bei gelindem Erwärmen tritt plötzlich eine sehr heftige Einwirkung ein, und das rückständige Metall hat nun die Eigenschaft, auch nach dem Abwaschen von der verdünntesten Schwefelsäure leicht aufgelöst zu werden. Selbst von concentrirter und siedender Salpetersäure wird das Chrom nicht im Geringsten angegriffen. — Bei einem Versuche, in der oben ange-

gebenen Weise das Chrom aus dem Chlorid mittelst Cadmium zu reduciren, explodirte die Masse, sobald sie zum Schmelzen kam, auf das Heftigste; mit Magnesium dagegen geht die Reduction ruhig und sehr vollständig vor sich, ohne aber vor der mit Zink einen Vorzug zu haben.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

Wöhler hat ferner (1) Mittheilung gemacht über ein magnetisches Chromoxyd. Neger bemerkte, dafs von ihm nach Wöhler's Verfahren durch Erhitzen des Dampfes von Chromacichlorid dargestelltes krystallinisches Chromoxyd vom Magnet anziehbare Theile enthielt; die Abwesenheit von Eisen in diesen Theilen wurde besonders dargethan. Es war damit die Existenz eines dem Magneteisen analogen Chromoxydoxyduls Cr_3O_4 (2) wahrscheinlich, über dessen Bildung folgende Versuche ausgeführt wurden. Bei der Zersetzung des Dampfes von Chromacichlorid in einem Porcellanrohr bei Weifsglühhitze bildete sich nur unmagnetisches, schön krystallinisches Oxyd, bei der Zersetzung jenes Dampfes in einem Glasrohr noch unter der Glühhitze (3) hingegen ein stark dem Magnet folgendes Oxyd. Letzteres bildet, so dargestellt, unkrystallinische schwarze, auf der Innenseite matte, auf der Glasfläche glänzende, leicht ablösbare Rinden, die im Bruche dem Eisen-Glühspahn ähnlich, zu schwarzem Pulver zerreibbar, in dünnen Lagen mit brauner Farbe durchscheinend sind; beim Glühen an der Luft wird es ohne Feuererscheinung und unter Verlust der magnetischen Eigenschaft grünlich; in luft-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 117; Nachrichten von d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1859, 151; Arch. Pharm. [2] XCIX, 261; Chem. Centr. 1859, 563; J. pr. Chem. LXXVII, 503; Ann. ch. phys. [3] LVI, 504; Chem. Gaz. 1859, 383. — (2) Eine solche Verbindung war aus dem Chromchlorür von Bunsen (Pogg. Ann. XLI, 619) durch den electrischen Strom, von Peligot (Ann. ch. phys. [3] XII, 539) durch die Einwirkung von Kali bei Gegenwart von Wasser als leicht veränderliches Hydrat dargestellt worden; keiner dieser Chemiker erwähnte der magnetischen Eigenschaft. — (3) Doch erfolgt bei etwa 300° noch keine Zersetzung.

freiem trockenem Chlorgas geglüht giebt es etwas Acichlorid und wird es ebenfalls unmagnetisch. Reines Chromoxydoxydul CrO, Cr_2O_3 ist aber dieses Präparat nicht; beim Glühen an der Luft nahm es um einige Procente an Gewicht ab, beim Glühen in Wasserstoffgas um 3,5 pC.; Wöhler hebt hervor, daſs hiernach das Präparat als eine Verbindung oder wahrscheinlicher als ein Gemenge jenes Oxydoxyduls mit einem höheren Chromoxyd, z. B. als $CrO, Cr_2O_3 + Cr_2O_3, CrO_3$ betrachtet werden kann, wahrscheinlich aber auch freies Chromoxyd Cr_2O_3 beigemengt enthält. Versuche, das magnetische Chromoxyd in anderer Weise aus dem Acichlorid darzustellen, blieben erfolglos. — Das metallische Chrom, sei es aus Oxyd durch Kohle im Gebläsefeuer oder aus Chromsäure und Chromchlorid durch den electrischen Strom reducirt, wirkt nicht auf die Magnetnadel ein (ebensowenig das aus Chromchlorid mittelst Zink reducirte; vgl. S. 168 f.). Sauerstoffverbindungen des Chroms.

Nach A. Vogel d. j. (1) scheidet sich aus einer mit Ammoniak versetzten wässerigen Lösung von zweifach-chroms. Kali bald im Sonnenlichte, nicht im Dunklen, ein reichlicher brauner Absatz aus, welcher mit Salzsäure Chlor entwickelt, bei dem Glühen zu grünem Chromoxyd wird und wohl das s. g. chroms. Chromoxyd Cr_2O_3, CrO_3 (oder CrO_2) ist. Diese Verbindung bildet sich auch bei der Einwirkung von Alkohol auf eine Lösung von zweifach-chroms. Kali im Sonnenlicht. Um die Zusammensetzung des so erhaltenen s. g. chroms. Chromoxydes, welches sich nicht mit Wasser ohne Zersetzung zu erleiden auswaschen läſst, zu bestimmen, versuchte Vogel, es mit wässerigem zweifach-chroms. Kali auszuwaschen und, nach dem Trocknen des Präparats bei 100°, zu ermitteln, wieviel Wasser bei gelindem Glühen entweicht und wieviel Chromoxyd und

(1) Aus N. Repert. Pharm. VIII, Heft 6 in J. pr. Chem. LXXVII, 482.

zweifach-chroms. Kali im Rückstande sind; die dabei erhaltenen Resultate lassen ihn das so dargestellte s. g. chroms. Chromoxyd bei 100° als $CrO_2 + HO$ betrachten.

W. K. Sullivan (1) hat angegeben, dafs nach Zusatz von etwas weniger als 2 Aeq. Vitriolöl zu einer fast siedenden Lösung von 1 Aeq. zweifach-chroms. Kali's beim Abkühlen der Flüssigkeit sich orangerothe, bei der Einwirkung von Wasser unter Aufschwellen sich zersetzende Krystalle ausschieden, die auf 1 Aeq. KO, HO, $2 SO_3$ 1 Aeq. KO, $2 CrO_3$ ergaben. Er macht noch vorläufige Angaben über mehrere andere Doppelsalze des chroms. Kali's; wir kommen, wenn die Untersuchung vollständiger vorliegt, darauf zurück.

Chromchlorür. Nach Ufer (2) wird metallisches Chrom bei dem Glühen in Chlorwasserstoffgas zu Chromchlorür.

Chromchlorid. Zur Bereitung gröfserer Mengen von violettem Chromchlorid empfiehlt Wöhler (3), aus einem Gemenge von Chromoxyd und Kienrufs mit Stärkekleister geformte, vorher in einem bedeckten Tiegel durchgeglühte kleine Kugeln in einen Tiegel zu geben, in dessen Boden ein etwa 6 Zoll langes Stück eines dünnen Porcellanrohrs eingekittet ist (die nur wenig in den Tiegel ragende obere Mündung des Rohrs wird, um das Hineinfallen der Kugeln zu verhüten, mit einem kleinen Tiegel überdeckt), in die Mündung des Tiegels einen zweiten umgekehrt einzukitten, dessen Boden mit einer kleinen Oeffnung durchbohrt ist, den unteren Tiegel auf den Rost eines Windofens zu setzen, so dafs das Porcellanrohr unter dem Rost mit dem Leitungsrohr eines Chlorentwicklungsapparates verbunden werden kann, nach der Anfüllung des Apparats mit trockenem Chlorgas den unteren Tiegel zum starken Glühen zu bringen und das Feuer so zu reguliren, dafs das entstehende

(1) Report 28. British Assoc. f. 1858, Not. and Abstr., 66. — (2) In der S. 174 angef. Abhandl. — (3) In der S. 168 angef. Abhandl.

Chlorid sich in dem oberen Tiegel als Sublimat condensirt, dann noch während des Erkaltens Chlor durch den Apparat streichen zu lassen, und das aus dem oberen Tiegel genommene Chlorid (welches aus der Tiegelmasse entstandenes Chloraluminium enthält) mit Wasser auszuwaschen (war der Chlorstrom nicht stark genug, so enthält das Product auch Chromchlorür, welches bei dem Auswaschen einen Theil des Chlorids sich lösen und verloren gehen läfst). — Nach Ufer (1) ist bei der Darstellung des violetten Chromchlorids durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle in einer glühenden Röhre ein reines Präparat nur zu erhalten bei Anwendung einer fehlerfreien Porcellanröhre, welche so stark erhitzt werden kann, dafs das Chromchlorid sublimirt; bei Anwendung einer irdenen, innen nicht glasirten Röhre wurde Verunreinigung des Chromchlorids mit Chlorsilicium und Chloraluminium beobachtet.

Chrombromid.

Wie Wöhler (2) nach Versuchen von Bauck mittheilt, läfst sich wasserfreies Chrombromid leicht in ähnlicher Weise wie das Chlorid darstellen. Bei dem Ueberleiten von wasserfreiem Bromdampf über ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle (aus Chromoxyd, Kohle und Stärkekleister geformte kleine Stangen, die vorher in einem bedeckten Tiegel geglüht wurden) in einem zu starkem Glühen erhitzten Glasrohr sublimirt ein Theil des entstehenden Bromids, während ein anderer bei der Oxydmasse bleibt, aber leicht davon zu trennen ist. Das Chrombromid bildet schwarze, halb-metallglänzende, mit olivengrüner Farbe durchscheinende, in gewisser Richtung einen schwachen Dichroïsmus von Roth zeigende Krystallschuppen, giebt ein gelbgrünes Pulver, wird an der Luft erhitzt zu grünem Oxyd, ist in Wasser ganz unlöslich, wird durch

(1) In der S. 174 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 382; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 123; Chem. Centr. 1859, 952.

Alkalien leichter zersetzt als das Chlorid, in Wasserstoff schon bei gelindem Erhitzen zu weifsem (an der Luft rasch zu grünem Bromid zerfliefsendem) Bromür reducirt, ist bei Gegenwart von Bromür in Wasser mit grüner Färbung löslich, zerfliefst auf Stanniol gelegt in Folge von Bromürbildung unter Zerfressung des Zinns rasch (violettes Chromchlorid verhält sich auf Stanniol ebenso). Die Analyse ergab die der Formel Cr_2Br_3 entsprechende Zusammensetzung.

Stickstoffchrom.

Liebig (1) hatte 1831 durch Ueberleiten von Ammoniakgas über die aus Chromacichlorid und Ammoniak entstehende Verbindung und über Chromchlorid bei erhöhter Temperatur einen schwarzen oder braunen, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmenden und an der Luft erhitzt zu Chromoxyd verbrennenden Körper erhalten, welchen er als metallisches Chrom betrachtete. Schrötter (2) erkannte 1841 diesen Körper als Stickstoffchrom und stellte für ihn die Formel Cr_4N_5 (in den jetzt gebräuchlichen Atomgewichten ausgedrückt) auf, während L. Gmelin (3) aus Schrötter's Versuchen, die Berechnung des Letzteren berichtigend, die Formel Cr_3N_2 ableitete. Dieser Körper ist jetzt durch C. E. Ufer (4) aufs Neue untersucht worden, welcher ihn entsprechend der Formel Cr_2N zusammengesetzt fand. Ufer bereitete auch das Stickstoffchrom durch Ueberleiten von Ammoniak über vorher (durch Erwärmen bis gegen 120°) getrocknetes Chromchlorid, das in einer Glasröhre dünn ausgebreitet stark erhitzt war (vor dem Beginn des Erhitzens mufs die atmosphärische Luft durch Ammoniakgas vollständig ausgetrieben sein); das violette Chromchlorid färbt sich erst

(1) Pogg. Ann. XXI, 359. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 148. — (3) Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 575. — (4) Aus dessen Inaugural-Dissertation, Göttingen 1859, in Ann. Ch. Pharm. CXII, 281; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 188; J. pr. Chem. LXXIX, 282; Rép. chim. pure II, 80.

dunkelgrün (1), dann bei stärkerem Erhitzen schwarz ($Cr_2Cl_3 + 4NH_3 = Cr_2N + 3NH_4Cl$). Das so erhaltene Product (man läfst es im Ammoniakstrom erkalten) ist schwarz, an den Wandungen der Glasröhre dunkelbraun; es enthält stets noch unzersetztes Chromchlorid beigemengt, von welchem es sich auch nach dem von Schrötter angegebenen Verfahren — öftere Wiederholung des Erhitzens im Ammoniakstrom nach vorgängigem Zerreiben zu feinem Pulver — nicht ganz befreien läfst, wohl aber auf nassem Wege, indem man das Product mit Wasserstoff im Entstehungszustand zusammenbringt und das sich bildende Chromchlorür das Chromchlorid in die lösliche Modification überführen läfst. Ufer digerirt das rohe Stickstoffchrom längere Zeit mit concentrirter Salzsäure und metallischem Zinn (das leichter rein zu haben ist als Zink), filtrirt nach völliger Auflösung des Zinns ab, wascht das Stickstoffchrom mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser, und trocknet es bei 100 bis 120°. Das so erhaltene rein schwarze, amorphe, leicht zerreibliche und abfärbende Stickstoffchrom ergab bei mehreren Analysen einen der Formel Cr_2N entsprechenden Chromgehalt. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei dem Erhitzen eines Gemenges von Chromchlorid und Chlorammonium in einem Strom eines indifferenten Gases ($Cr_2Cl_3 + NH_4Cl = 4HCl + Cr_2N$); bei dem Erhitzen bis zum Rothglühen geht die umgekehrte Zersetzung vor sich, sofern bei dieser Temperatur Stickstoffchrom und Chlorwasserstoffgas sich zu violettem Chrom- Stickstoffchrom.

(1) Die hier sich bildende dunkelgrüne Substanz liefs sich nie ganz rein erhalten. Ufer betrachtet sie als eine Verbindung von Chromchlorid mit Ammoniak. Durch kalte Kalilauge wird sie nicht verändert, durch heifse zu Chromoxydhydrat und Ammoniak. An der Luft geglüht wird sie unter Verflüchtigung von Chlor und Chlorammonium zu Chromoxyd. Mit Säuren gekocht verändert sie sich nicht; bei dem Digeriren mit Zinn und Salzsäure löst sie sich langsam zu einer grünen Lösung von Chromoxyd.

Stickstoff-chrom. chlorid und Chlorammonium umsetzen ($Cr_2N + 4HCl = Cr_2Cl_3 + NH_4Cl$). Durch Zusammenschmelzen von einfach-chroms. Kali mit Chlorammonium unter einer Decke von Chlornatrium liefs sich kein Stickstoffchrom erhalten; es bildete sich nur grünes Chromoxyd. — Das Stickstoffchrom zersetzt übergeleitetes Ammoniakgas schon bei beginnender Rothglühhitze zu Stickgas und Wasserstoffgas. Es wird an der Luft bis zum Rothglühen erhitzt unter Feuererscheinung zu grünem unlöslichem Chromoxyd (ist es noch chlorhaltig, so entweicht das Chlor zugleich mit dem Stickstoff), und noch intensiver und mit schön rothem Lichte findet diese Oxydation bei dem Glühen in Sauerstoffgas statt. Auch bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat, ebenso bei dem Erhitzen mit wässerigem Kali in zugeschmolzener Röhre auf 190°, bleibt das Stickstoffchrom unverändert; verdünnte Säuren und Alkalien wirken auf es auch in der Wärme nicht ein; ebenso wenig Flufssäure oder concentrirte Salpetersäure oder concentrirte Salzsäure; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte sehr langsam unter Bildung von schwefels. Chromoxyd und schwefels. Ammoniak; Königswasser löst es bei anhaltendem Kochen, doch auch schwierig vollständig. Wässerige unterchlorigs. Alkalien wirken schon in der Kälte auf Stickstoffchrom ein, und unter stetiger Entwicklung von Stickgas erfolgt gänzliche Lösung und Bildung von chroms. Alkali. Stickstoffchrom verbrennt bei dem Erhitzen mit Mennige oder Kupferoxyd (nicht mit Quecksilberoxyd, da dieses sich schon bei niedrigerer Temperatur zersetzt) mit rothem Licht unter Freiwerden von Stickstoff zu Chromoxyd. Es scheint durch schmelzendes kohlens. Natron nicht verändert zu werden; schmelzendes salpeters. Kali wirkt auf es sehr energisch ein, und unter Verpuffung und heftigem Entweichen von Stickgas bildet sich Chromoxyd, das dann zu chroms. Kali wird; schmelzendes chlors. Kali wirkt ähnlich, doch noch heftiger, wie salpeters. Kali. Stickstoffchrom bleibt, mit Wasser auf 220° erhitzt oder in einem Strome

von Wasserdampf zu starkem Glühen erhitzt, ganz unverändert, ebenso bei dem Glühen in trockenem Wasserstoffgas. In einem Strome von trockenem Chlorgas zeigt das Stickstoffchrom in der Kälte keine Veränderung; bei beginnendem Erhitzen erfolgen kleine Explosionen in der Röhre, wohl herrührend von einer Bildung und Wiederzersetzung von Chlorstickstoff, es verflüchtigen sich, namentlich bei schwächerem Erhitzen, übelriechende Dämpfe eines sich gröfstentheils in den kälteren Theilen der Röhre absetzenden braunschwarzen Sublimats (1), aber der gröfste Theil des Stickstoffchroms geht, und zwar bei höher gesteigerter Temperatur vollständig, unter Freiwerden von Stickgas in sublimirendes violettes Chromchlorid über. In einem kleinen fest verschlossenen Tiegel, welcher in einem gleichfalls gut verkitteten Tiegel von frisch ausgeglühten Holzkohlen ganz umgeben war, $^3/_4$ Stunden lang Nickelschmelzhitze ausgesetzt, wurde das Stickstoffchrom zu metallischem Chrom.

Vanadium. Vanadinsäure.

Ueber das Vorkommen von Vanadium in einem zwischen Toulon und Arles sich sehr verbreitet findenden thonigen Eisenerz hat H. Sainte-Claire Deville (2), über das Vorkommen desselben Körpers in dem Thon von Gentilly Beauvallet (3) Mittheilung gemacht, und Beide haben beschrieben, wie sie aus diesen Substanzen Vanadinsäure darstellten.

C. v. Hauer (4) hat, im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen über vanadins. Salze (5), Untersuchungen über den dreifach-vanadins. Strontian veröffentlicht. Wird

(1) Dieses nur in geringen Mengen erhaltene Sublimat ist leicht flüchtig; es löst sich in Wasser unter Zersetzung zu Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure. Ufer läfst es dahin gestellt sein, ob die Bildung dieses Körpers durch noch im Apparat zurückgebliebene atmosphärische Luft veranlafst sei. — (2) Compt. rend. XLIX, 210; Instit. 1859, 245. — (3) Compt. rend. XLIX, 301; Rép. chim. appliquée I, 406; Phil. Mag. [4] XVIII, 480. — (4) J. pr. Chem. LXXVI, 156. — (5) Jahresber. f. 1856, 378.

Vanadinsäure. eine etwas freie Essigsäure enthaltende Lösung von zweifach-vanadins. Natron mit Chlorstrontiumlösung versetzt, bis nahe zum Sieden erhitzt, und die von dem sich abscheidenden strohgelben Niederschlage (wohl einem basischeren Salz) getrennte tiefrothe Flüssigkeit in gelinder Wärme oder durch Stehenlassen über Schwefelsäure concentrirt, so bilden sich Krystalle, welche aber wechselnde Zusammensetzung haben. Ebensolche Krystalle bilden sich aus den Mischungen der Lösungen von zweifach-vanadins. Ammoniak oder von vanadins. Kalisalzen mit Lösungen von Strontiansalzen bei gleichem Verfahren. Alle die so erhaltenen krystallinischen Producte geben bei wiederholtem Umkrystallisiren aus mit viel freier Essigsäure (Salpetersäure würde Vanadinsäure ausscheiden, Salzsäure reducirend wirken) versetztem heifsem Wasser dreifach-vanadins. Strontian. Dieser bildet luftbeständige grofse rothe, im auffallenden Lichte goldgelben Flächenglanz zeigende Krystalle $SrO, 3VO_3 + 13$ o. $14HO$; dieselben verlieren bei 100° nahezu $^2/_3$ ihres Wassergehaltes und färben sich dabei gelb, und schmelzen bei schwacher Glühhitze zu einer dunkelrothen, bei dem Erkalten nadelförmig-krystallinisch erstarrenden Masse; ihre Lösung wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. — Handl (1) hat die Krystallform des dreifach-vanadins. Strontians, welche er als dem diklinometrischen Systeme angehörig betrachtet, beschrieben (die Krystalle gleichen tafelförmigen monoklinometrischen Combinationen $0P . +P\infty . -P\infty . (P\infty)$ mit 2 parallelen Flächen von ∞P, wo $0P : +P\infty = 107^\circ 29'$, $0P : -P\infty = 116^\circ 6'$, $0P : (P\infty) = 114^\circ 39'$ u. $117^\circ 48'$).

Mangan. Ueber das Atomgewicht des Mangans hat R. Schneider (2) Untersuchungen veröffentlicht. Auf seine Veran-

(1) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 391. — (2) Pogg. Ann. CVII, 605; Phil. Mag. [4] XVIII, 268; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXIII, 77; Chem. Centr. 1859, 768.

lassung bestimmte es Rawack durch Ermittelung der Menge Wasser, welche bei der Reduction des Manganoxydoxyduls in Wasserstoffgas zu Manganoxydul entsteht; 16 Versuche ergaben Mn = 26,94 bis 27,05, im Mittel = 27,01. Mit Rücksicht darauf, dafs Hauer (1) und Dumas (2), wie früher Berzelius, Mn = 27,5 gefunden, stellte Schneider selbst Controlversuche an, durch Ermittelung des Verhältnisses zwischen dem Kohlenstoff- und dem Mangangehalt in dem neutralen oxals. Manganoxydul. Letzteres wurde dargestellt durch Fällen von schwefels. Manganoxydul mit kohlens. Natron, längeres Behandeln des ausgewaschenen Niederschlags mit kalt gesättigter Oxalsäurelösung bei 100°, Auswaschen des so gebildeten oxals. Salzes (dasselbe wird bei dem Auswaschen nicht zersetzt) und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure (es hat dann die Zusammensetzung $C_4Mn_2O_8 + 4HO$). Es wurde ermittelt, wieviel Wasser und wieviel Kohlensäure dieses Salz bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gab; die Differenz der Gewichte des angewendeten Salzes und des Wassers gab das Gewicht des wasserfreien Salzes und die Differenz zwischen diesem und der Kohlensäure das Gewicht des Mangans. In 4 Versuchen mit oxals. Salz von 3 verschiedenen Darstellungen fand Schneider Mn = 27,01 bis 27,03, im Mittel = 27,02; er setzt Mn geradezu = 27. — Schneider fand gelegentlich dieser Versuche auch, dafs die niederen Oxyde des Mangans bei starkem Glühen in Sauerstoffgas vollständig zu Manganoxyd Mn_2O_3 werden.

Mangan.

Sauerstoffverbindungen des Mangans.

Beketoff (3) hat bezüglich der Bildung des mangans. Kali's bei dem Erhitzen von Manganhyperoxyd mit Aetzkali Versuche darüber angestellt, ob, wenn Sauerstoff zugegen ist, jedesmal Absorption desselben stattfindet. Er

(1) Jahresber. f. 1857, 206. — (2) Vgl. diesen Jahresber., S. 2. — (3) Bull. de la soc. chim. de Paris, séance du 13 Mai 1859.

Sauerstoffverbindungen des Mangans.

fand, dafs die zwei Vorgänge, in Folge deren sich Mangansäure bildet — Spaltung von $3\,MnO_2$ zu Mn_2O_3 und MnO_3, und Sauerstoffabsorption — niemals gleichzeitig statt haben, sondern dafs jeder derselben unter besonderen Bedingungen eintritt; ferner, dafs bei dem Erhitzen von Manganhyperoxyd mit Kali zunächst kein Sauerstoff absorbirt wird sondern Spaltung in der eben angegebenen Weise eintritt, und dafs erst nach der Zerstörung des Hyperoxyds bei höherer Temperatur die niedrigeren Oxyde des Mangans unter Absorption von Sauerstoff aus der Luft Mangansäure bilden; endlich, dafs die Bildung von mangans. Kali aus Manganhyperoxyd und Kali schon bei 130° statt hat, während sie bei dem Erhitzen niedrigerer Oxyde mit Kali bei Luftzutritt nicht unter der beginnenden Rothglühhitze vor sich geht.

Béchamp (1) empfiehlt zur Darstellung von reinem übermangans. Kali, 10 Th. feingepulvertes und vorher mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschenes Manganhyperoxyd mit 12 Th. bei starker Hitze geschmolzenem Kalihydrat und so viel Wasser, dafs die Masse in der Hitze taigig wird, in einem eisernen Gefäfse unter stetem Umrühren einzutrocknen, die aus porösen Krumen bestehende Masse zuletzt noch kurze Zeit zu erhitzen, sie dann in eine steingutene Retorte zu geben, in deren Tubulus ein möglichst weites bis an den Boden der Retorte reichendes Glasrohr eingekittet ist, die Retorte in einem Windofen auf einer Erhöhung stehend zu erhitzen, während Sauerstoff durch das Glasrohr in sie geleitet wird und ein an dem Halse der Retorte angepafstes in Quecksilber tauchendes Rohr den Gang der Operation anzeigt (bei Dunkelrothglühen der Retorte beginnt die Sauerstoffabsorption in ihr, die so vollständig ist, dafs auch bei rasch zugeleitetem Sauerstoffstrome keine Blase dieses Gases

(1) Ann. ch. phys [3] LVII, 293.

durch das Quecksilber entweicht), wenn Sauerstoff unabsorbirt entweicht erkalten zu lassen, den Inhalt der Retorte wiederholt mit heifsem Wasser auszuziehen, in die, mangans. und übermangans. Kali enthaltende Lösung zur Zersetzung des ersteren Kohlensäure zu leiten bis die Flüssigkeit die reine Farbe einer Lösung von übermangans. Kali angenommen hat, das dabei sich ausscheidende Manganhyperoxyd während 24 Stunden sich absetzen zu lassen, die davon abgegossene Flüssigkeit rasch (man kann sie bis beinahe zum Siedepunkt derselben erhitzen) einzudampfen und krystallisiren zu lassen; 1 Kilogrm. Manganhyperoxyd gab 350 bis 400 Grm. bei der ersten Krystallisation anschiefsendes übermangans. Kali, und die Mutterlauge giebt bei weiterem Eindampfen noch mehr von diesem Salz.

Sauerstoffverbindungen des Mangans.

R. Luboldt (1) hat Versuche angestellt über das Verhalten des übermangans. Kali's in wässeriger und in alkalischer Lösung. In reiner wässeriger Lösung wird es auch bei halbstündigem Erhitzen auf 100° nicht bemerkbar zersetzt, aber bei dem Kochen mit Kaliflüssigkeit von 1,33 spec. Gew. entwickelt sich Sauerstoff und wird die gesättigte Flüssigkeit erst schwarz, dann zu einer dunkelgrünen Lösung von mangans. Kali. Luboldt empfiehlt zur Bereitung sich nicht verändernder Titrirflüssigkeit die Anwendung von krystallisirtem übermangans. Kali.

Béchamp hatte früher (2) angegeben, dafs die eiweifsartigen Körper durch Oxydation mittelst übermangans. Kali's zu Harnstoff umgewandelt werden können; Städeler (3) hatte diese Angabe nicht bestätigt gefunden. Béchamp hat jetzt kurz mitgetheilt (4), dafs seine früheren Beobachtungen ihm ergeben haben, bei der Oxy-

(1) J. pr. Chem. LXXVII, 315. — (2) Jahresber. f. 1856, 696. — (3) Jahresber. f. 1857, 537. — (4) Ann. ch. phys. [3] LVII, 291.

dation eiweifsartiger Substanzen durch übermangans. Kali (und Schwefelsäure) in alkalischer Flüssigkeit bilde sich erst eine Säure, dann in einem gewissen Moment der Operation Harnstoff, und zuletzt nach Zerstörung aller organischen Substanz werde der Stickstoff derselben in der Form von schwefels. Ammoniak wieder gefunden. Bei den Versuchen, die sich bildenden Producte genauer kennen zu lernen, habe er eine in Wasser unlösliche, von dem Albumin bestimmt verschiedene Substanz isolirt und mindestens zwei Säuren, welche lösliche Barytsalze und unlösliche Bleisalze bilden; diese Säuren zeigen auch verschiedene Löslichkeit in starkem Alkohol und in einer Mischung von Alkohol und Aether, und verschiedenes Vermögen die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen (die löslichere Säure sei die mit dem stärkeren Rotationsvermögen begabte). Alle eiweifsartigen Substanzen geben bei methodischer Oxydation Producte, die mit den eben besprochenen analog oder identisch seien.

Arsen. E. W. Davy (1) hat angegeben, dafs Pflanzen, die auf arsenhaltigem (in Folge von Düngung mit s. g. Kalksuperphosphat, das mit arsenhaltiger Schwefelsäure bereitet war) Boden gewachsen sind, Arsen enthalten und dieses in damit sich nährende Thierorganismen überführen können. Hodges (2) hat daran erinnert, dafs frühere Untersuchungen eine derartige Aufnahme des Arsens aus dem Boden in Pflanzen nicht ergaben.

Ueber die Schmelzbarkeit des Arsens unter hohem Drucke theilte Landolt (3) Folgendes mit. Als krystallisirtes metallisches Arsen in einer starken zugeschmolzenen Glasröhre, die sich in einem anschliefsenden eisernen Rohre befand, einige Zeit in schwacher Glühhitze erhalten

(1) Phil. Mag. [4] XVIII, 108; J. pr. Chem. LXXIX, 122. — (2) Aus Gardener's Chronicle in Pharm. J. Trans. [2] I, 287. — (3) Aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellsch. v. 4. August 1859 in Jahrb. Min. 1859, 733.

wurde, fanden sich nach dem Erkalten die Arsenstückchen zu Kugeln zusammengeschmolzen. Durch directes Erhitzen der Glasröhre im Feuer gelang es nicht eine Schmelzung hervorzubringen; es trat jedesmal ein Platzen oder Aufblähen der Röhre ein. Arsen.

Nach H. Ludwig (1) läfst sich das, gewöhnlich mit einer schwarzen Rinde von Suboxyd überzogene, sublimirte Arsen mit reiner Oberfläche erhalten, wenn man es mit einer zur Bildung von AsJ_3 bei weitem nicht hinreichenden Menge Jod in einer Proberöhre erhitzt; das Arsensuboxyd wird nach Ludwig in der Form von $AsJ_3 + AsO_3$ weggenommen, der sich erhebende Dampf von Jodarsen schützt das rückständige Metall vor Oxydation, und es bleibt letzteres als eine, frisch granulirtem Zink in Farbe und Glanz ähnliche, noch deutliche Krystalle zeigende Masse zurück. Das spec. Gew. des rein metallischen Arsens wurde = 5,395 bei 12°,5 gefunden.

Sauerstoffverbindungen des Arsens.

Ludwig spricht sich dafür aus, dafs arsenige Säure, auf Kupferblech oder Eisenblech erhitzt, sich ohne Verbreitung knoblauchartig riechender Dämpfe verflüchtigt, und erörtert, dafs sie früher (schon weit unter der Rothgluth) verdampft, bevor die genannten Metalle reducirend auf sie einwirken können; H. Rose (2) bemerkt, dafs dabei allerdings ein, nur nicht starker Knoblauchgeruch auftritt, wofern das Eisenblech eine rein metallische Oberfläche hat und bei dem Aufstreuen der arsenigen Säure stark rothglühend ist.

Als die Schmelzbarkeit der amorphen arsenigen Säure und die Unschmelzbarkeit der krystallinischen verdeutlichend hebt Ludwig hervor, dafs krystallinische arsenige Säure in einer Proberöhre erhitzt ohne zu schmelzen zu einem pulverigen Sublimat verdampft, während, wenn gleichzeitig mit dem Boden der Röhre auch die oberen

(1) Arch. Pharm. [2] XCVII, 23. — (2) In der S. 187 angef. Abhandl.

Sauerstoffverbindungen des Arsens.

Theile derselben erhitzt werden, die Partikelchen kurz nach ihrer Verdichtung schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren.

Darüber, ob die arsenige Säure in alkalischer Lösung bei dem Aufbewahren in lufthaltigen Gefäfsen sich unter Bildung von Arsensäure höher oxydire, waren nicht übereinstimmende Angaben gemacht worden (1). Ueber diesen Gegenstand haben jetzt Ludwig und Mac Donnell Mittheilungen gemacht. Nach Ludwig absorbirt eine Lösung von arsenigs. Kali wirklich Sauerstoff unter Bildung von arsens. Kali; Gegenwart von ätzendem Kali ist zu dieser Bildung von Arsensäure nicht nöthig, sondern schon das Vorhandensein von etwas kohlens. Kali reicht hin, die Absorption des Sauerstoffs durch die arsenige Säure zu befördern; niemals ist die Umwandlung der arsenigen Säure zu Arsensäure eine vollständige, sondern sie bleibt nach $3^1/_4$ jähriger Aufbewahrung solcher Lösungen in unvollständig gefüllten Fläschchen auf Spuren beschränkt; bei schlechter Aufbewahrung aber kann sie so bedeutend werden, dafs die gebildete Arsensäure direct durch den auf Zusatz von salpeters. Silberoxyd erfolgenden rothbraunen Niederschlag nachweisbar ist. Mac Donnell (2) fand, dafs in einer alkalischen Lösung von arseniger Säure auch bei monatelangem Stehen in einer nur theilweise gefüllten und verschlossenen Flasche sich nicht so viel arsens. Salz bildet, dafs dies für Titrirversuche bemerklich wäre.

Uelsmann (3) hat über das Verhalten des arsens. Natrons gegen Ammoniak in gleicher Weise, wie über das des phosphors. Natrons (4), Versuche angestellt. Arsens. Natron-Ammoniak NaO, NH_4O, HO, $AsO_5 + 8\,HO$ läfst sich nicht nur durch Krystallisirenlassen einer Lösung äquivalenter Mengen von 2 NaO, HO, AsO_5 und 2 NH_4O,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 382; f. 1858, 173. — (2) Chem. Gas. 1859, 414; J. pr. Chem. LXXIX, 502. — (3) In der S. 75 angef. Abhandl. — (4) Vgl. daselbst.

Sauerstoffverbindungen des Arsens.

HO, AsO_5, sondern auch in der Art darstellen, dafs man die Lösung von 6 Th. 2NaO, HO, AsO_5 + 24HO und 1 Th. Chlorammonium nach Zusatz von etwas Ammoniak krystallisiren läfst und das anschiefsende Salz aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisirt. Die concentrirte Lösung dieses Salzes gab auf Zusatz von gesättigter Ammoniakflüssigkeit einen aus schwachglänzenden Krystallblättchen bestehenden Niederschlag, nach dem Waschen mit Ammoniakflüssigkeit und Auspressen zwischen Fliefspapier NaO, $2NH_4O$, AsO_5 + 8HO. Der in einer Lösung von $2NH_4O$, HO, AsO_5 durch gesättigte Ammoniakflüssigkeit hervorgebrachte Niederschlag ist, wie schon früher vermuthet wurde (1), dreifachbasisch-arsens. Ammoniak; die zwischen Fliefspapier ausgeprefsten Krystallblättchen ergaben die Zusammensetzung $3NH_4O$, AsO_5 + 6HO, und Uelsmann erinnert, dafs Kraut (2) analoge Zusammensetzung für das krystallisirte dreifachbasisch-phosphors. Ammoniak gefunden (wie das letztere verliert auch das dreifachbasisch-arsens. Ammoniak bei dem Kochen der Lösung $^2/_3$ seines Ammoniakgehalts, und läfst es sich aus heifser Ammoniakflüssigkeit umkrystallisiren).

Hurtzig und Geuther (3) untersuchten im Anschlusse an ihre Wahrnehmung (4), dafs die Phosphorsäure im gewöhnlich-phosphors. Silberoxyd bei längerem Erhitzen mit wässeriger Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure übergeführt wird, ob die Arsensäure sich in entsprechender Weise verhalte. Bei längerem Digeriren und allmäligem Eindampfen einer gesättigten Lösung von braunem arsens. Silberoxyd in wässeriger Arsensäure schied sich ein weifses Krystallpulver ab, welches, von anhängender freier Arsensäure durch Waschen mit Alkohol befreit und über Schwe-

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl. II, 711. — (2) Chem. Centr. 1855, 894. Vgl. Jahresber. f. 1849, 775. — (3) In der S. 76 angef. Abhandl. — (4) Vgl. daselbst.

Sauerstoffverbindungen des Arsens.

felsäure getrocknet, die Zusammensetzung $AgO, 2AsO_5$ ergab; dieses Salz ist ziemlich schwerlöslich in Salpetersäure, leichtlöslich in Ammoniak (bei dem Verdunsten dieser Lösung bilden sich hyacinthrothe, strahlig-krystallinische Krusten), wird durch kaltes Wasser langsam, durch kochendes rascher und durch Natronlauge alsbald zu sich lösender Arsensäure und braunem Salz; die hierbei sich lösende Arsensäure ist noch die gewöhnliche dreibasische, und eine Umwandlung derselben in eine andere Modification findet somit auf diese Weise nicht statt. Ein Salz $AgO, AsO_5 + 2HO$, welches sich nach Setterberg bei der Behandlung von arsens. Silberoxyd mit Arsensäure bildet, wurde von Hurtzig und Geuther nicht erhalten.

Der Angabe von Persoz und Bloch (1), dafs bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf arsenige Säure sich eine bei 110° siedende Verbindung beider Substanzen bilde, entgegen fanden Hurtzig und Geuther, dafs hierbei, auch bei Anwendung gleicher Aequivalente beider Substanzen, nur Phosphoroxychlorid und Arsenchlorür entstehen ($2AsO_3 + 3PCl_5 = 3PO_2Cl_3 + 2AsCl_3$), welche sich durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen; es bildet sich dabei nicht, wie bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf andere unorganische Säuren (2), ein der Säure entsprechendes Oxychlorid. Versuche, ein solches Arsenoxychlorid durch directe Vereinigung von arseniger Säure und Arsenchlorür darzustellen, setzten Hurtzig und Geuther, nachdem ihnen Wallace's Untersuchung (3) bekannt geworden, nicht weiter fort. Bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf wasserfreie Arsensäure entstehen unter Freiwerden von Chlor Arsenchlorür und Phosphoroxychlorid ($2AsO_5 + 5PCl_5 = 2AsCl_3 + 4Cl + 5PO_2Cl_3$). — Auch R. Weber (4)

(1) Jahresber. f. 1849, 244 ff. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 395; f. 1857, 104. — (3) Jahresber. f. 1858, 174. — (4) In der S. 77 angef. Abhandl.

vermuthet, dafs bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf arsenige Säure (einige Zeit nach der Mischung tritt sehr starke Wärmeentwickelung ein) nur Phosphoroxychlorid und Arsenchlorür entstehen; bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Arsensäure beobachtete auch er die Chlorentwickelung; getrennt und genauer untersucht hat er die einzelnen Producte nicht.

Dafür, dafs der durch Schwefelwasserstoffgas in sauren Lösungen der Arsensäure hervorgebrachte Niederschlag ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und freiem Schwefel, und nicht (wie gewöhnlich angenommen wurde) Fünffach-Schwefelarsen ist, führt Ludwig (1) den Beweis an, dafs bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine concentrirte wässerige Arsensäurelösung sehr bald hellgelber Schwefel in Flocken und Klümpchen, und erst später citronengelbes Dreifach-Schwefelarsen abgeschieden wird. H. Rose (2) fand dies bestätigt, und vermuthet, dafs auch der als Fünffach-Schwefelantimon betrachtete Körper nur ein Gemenge von Dreifach-Schwefelantimon und Schwefel sei (3). Schwefelarsen.

Chlorarsen bildet sich nach Ludwig (4) auch, analog wie Chlorantimon, durch Destillation eines Gemenges von Dreifach-Schwefelarsen mit Quecksilberchlorid. Chlorarsen.

W. Wallace hat im Anschlufs an seine Untersuchung der s. g. chlorarsenigen Säure (5) Versuche zur Darstel- Jodarsen.

(1) In der S. 183 angef. Abhandl. — (2) Pogg. Ann. CVII, 186; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 751; Rép. chim. pure I, 399. — (3) Rose bemerkt noch, dafs der bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von seleniger Säure entstehende gelbe Niederschlag, welcher beim Erhitzen oder längerem Stehen der Flüssigkeit wie auch beim Trocknen dunkelgelb und roth wird, keine Verbindung SeS_2 sondern ein Gemenge von Selen und Schwefel ist, da er sich in Ammoniak nicht löst; der aus einer Lösung von telluriger Säure in Salzsäure durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Niederschlag ist hingegen Tellursulfid und in Ammoniak löslich. — (4) In der S. 183 angef. Abhandl. — (5) Jahresber. f. 1858, 174.

Jodarsen. lung analoger Jod- und Bromverbindungen ausgeführt. Bezüglich der Jodverbindung, welche bereits Plisson und Serullas u. Hotot (1) als arsenigsaures Jodarsen beschrieben, giebt er Folgendes an (2). Eine Lösung von Jodarsen (3) in Wasser (1 Th. Jodarsen löst sich in 3,32 Th. siedenden Wassers) hinterläfst bei dem Einkochen schöne rothe, aus reinem wasserfreiem Jodarsen bestehende Krystalle; bei langsamem Abkühlen der heifs bereiteten Lösung scheiden sich aber dünne perlglänzende Blättchen aus (4), welche über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $AsJO_2, 3\,AsO_3$ haben (zwischen Fliefspapier getrocknet scheinen sie noch 12 HO zu enthalten), durch Wasser zersetzt werden, bei dem Erhitzen ein hauptsächlich aus Jodarsen bestehendes Sublimat geben während arsenige Säure zurückbleibt. Verbindungen dieser Substanz oder der darin enthaltenen *jodarsenigen Säure* $AsJO_2$, (welche sich, wie es scheint, nur in Verbindung mit arseniger Säure erhalten läfst) mit Jodammonium oder Jodkalium liefsen sich nicht darstellen; bei Zusatz dieser Salze zu einer kalten gesättigten Lösung von Jodarsen bilden sich die eben besprochenen perlglänzenden Krystalle, bei dem Einkochen der Lösung scheidet sich Jodarsen ab. — Be-

Bromarsen. züglich der *bromarsenigen Säure* theilt Wallace Folgendes

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., II, 706. — (2) Phil. Mag. [4] XVII, 122; Instit. 1859, 251; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 320 (wo die Vermuthung ausgesprochen wird, die blätterigen Krystalle möchten nur Gemenge von arseniger Säure mit Jodarsen sein); Chem. Centr. 1859, 309. — (3) Das durch Destillation oder Sublimation von Jod mit überschüssigem Arsenmetall dargestellte ziegelrothe Jodarsen wird nach Wallace durch Destillation in Wasserstoffgas gelblichroth, während in Folge der Anwesenheit von Spuren arseniger Säure in dem Jodarsen eine kleine Menge Arsen reducirt wird. — (4) Enthält die Lösung einen grofsen Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure, so bestehen die bei dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle aus reinem Jodarsen.

mit (1). Geschmolzenes Bromarsen löst arsenige Säure leicht und in beträchtlicher Menge, unter Bildung einer etwas zähen, dunkelgefärbten Flüssigkeit, welche nicht so rasch wie das reine Bromarsen erstarrt. Wird diese Flüssigkeit allmälig, bis sie ziemlich dick wird, abdestillirt und dann bis zu etwa 150° (C.?) abkühlen gelassen, so scheidet sie sich in zwei Schichten, deren obere, eine weiche dunkelgefärbte Masse, bromarsenige Säure $AsBrO_2$ ist, während die untere sehr zähe Schichte aus einer Verbindung der bromarsenigen Säure mit arseniger Säure (wahrscheinlich $3 AsBrO_2 + AsO_3$) besteht; beide Substanzen werden bei dem Erhitzen unter Verflüchtigung von Bromarsen zersetzt. Bromarsen kann nicht in Wasser gelöst werden, ohne dafs sich eine weifse Substanz ausscheidet; 1 Th. Bromarsen braucht etwa 3 Th. siedendes Wasser zu vollständiger Lösung, eine viel kleinere Menge bei Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure; eine siedend bereitete wässerige Lösung setzt bei dem Erkalten Krystalle von arseniger Säure ab; bei dem Kochen von Bromarsen mit so viel bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser, dafs vollständige Lösung nicht erfolgen kann, wird das ungelöst Bleibende zu bromarseniger Säure. Eine kalte Lösung von Bromarsen in bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser giebt bei dem Verdunsten über Schwefelsäure dünne weifse perlglänzende Krystalle, deren Bromgehalt der Formel $AsBrO_2 + 3 HO$ entsprach. Eine siedend bereitete Lösung von Bromarsen in Wasser, das viel Bromwasserstoffsäure enthält, scheidet bei dem Abkühlen nicht arsenige Säure, sondern weifse Flocken einer Verbindung aus, die zwischen Fliefspapier getrocknet die (der der oben erwähnten Jodverbindung entsprechende) Zusammensetzung $AsBrO_2, 3 AsO_3 + 12 HO$ ergab. Auf Zusatz von Bromammonium zu einer kalten concentrirten

Bromarsen.

(1) Phil. Mag. [4] XVII, 261; Instit. 1859, 252; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 119; Rép. chim. pure I, 447.

Lösung von Bromarsen scheiden sich langsam sechsseitige Tafeln aus, die im Wesentlichen aus wasserfreiem Bromarsen bestehen.

Bromarsen und Jodarsen bereitet J. Nicklès (1) durch Behandlung von gepulvertem Arsen mit einer Lösung von Brom oder Jod in Schwefelkohlenstoff, in welchem auch die entstehende Verbindung löslich ist, so dafs sie daraus krystallisirt erhalten werden kann.

Antimon-Verbindungen. Bromantimon und Jodantimon bereitet Nicklès in derselben Weise. Das Bromantimon krystallisirt nach seiner Angabe in rhombischen Pyramiden, welche manchmal durch das Auftreten von Endflächen die Form abgeplatteter Prismen annehmen („Prismen von 69° mit Zuspitzungen von 80°; Winkel der aneinander liegenden Pyramidenflächen 181°“). Das Jodantimon ist mit dem Jodarsen isomorph; beide bilden luftbeständige rothe tafelförmige Krystalle 0 P . P u. a. des hexagonalen Systems (nach Nicklès' Angabe ist der Winkel der Doppelpyramide an der Base 133°60′, der der Pyramiden zur Endfläche 120°).

R. Schneider (2) hat die Resultate von Kayser begonnener, von ihm selbst zum Abschlufs gebrachter Versuche über das Verhalten des Schwefelantimons und des Antimonoxydes gegen Chlorantimon mitgetheilt. Fein gepulvertes Schwefelantimon wird durch siedendes Chlorantimon, wenn das letztere ganz frei von Salzsäure ist

(1) Compt. rend. XLVIII, 837; Instit. 1859, 136; J. pr. Chem. LXXIX, 14; im Ausz. Rép. chim. pure I, 366; Chem. Centr. 1859, 688. Im J. pharm. [3] XXXVI, 161 bespricht Nicklès ausführlicher, dafs man für den officinellen Gebrauch das Jodarsen zweckmäfsig aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt darstellt; ferner, dafs dasselbe sich in Wasser unter Zersetzung zu arseniger Säure und Jodwasserstoff löst und dafs bei längerem Stehen der Lösung sich Oxyjodüre, welche arsenige Säure und Jodarsen nach veränderlichen Verhältnissen enthalten, absetzen. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 407; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 187.

ohne Schwefelwasserstoffentwickelung, gelöst (1 Th. Schwefelantimon braucht etwa 14 bis 15 Th. reines Chlorantimon); die lichtbraune Lösung erstarrt beim Erkalten unter Knistern und schwacher Temperaturerhöhung zu einer gelben krystallinischen Masse. Durch rechtzeitiges Abgiefsen des noch Flüssigen gelingt es, vollständig ausgebildete Krystalle (rhombische Prismen, an den Enden durch ein makrodiagonales Doma zugeschärft) zu erhalten, welche die Zusammensetzung $SbSCl_3, 3\,SbCl_3$ ergaben und von Schneider als *Antimonsulfochlorid - Antimonchlorid* bezeichnet werden. Diese Verbindung zieht die Feuchtigkeit der Luft mit Begierde an und zerfliefst zu einer anfangs klaren, später trüben Flüssigkeit; sie wird durch Zusatz von viel Wasser unter Abscheidung eines hellgelben Pulvers zersetzt; bei anhaltendem Erhitzen wird sie zerlegt zu sich verflüchtigendem Chlorantimon und zurückbleibendem schwarzem Schwefelantimon. Durch Einwirkung von wasserfreiem Alkohol unter Luftabschlufs wird diese Verbindung, während viel Chlorantimon und auch etwas Schwefelantimon in Lösung geht, zu einer röthlichgelben amorphen Substanz, *Antimonchlorosulfuret-Antimonsulfuret* $SbClS_2, 3\,SbS_3$; in Berührung mit verdünnter Salzsäure wrid die letztere Substanz in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen, zu sich ausscheidendem schwarzem krystallinischem Schwefelantimon und sich lösendem Chlorantimon zersetzt; beim Erhitzen unter Luftabschlufs zersetzt sie sich gleichfalls zu Chlorantimon und Schwefelantimon. — Auch Antimonoxyd löst sich in siedendem Chlorantimon (etwa 1 Th. des ersteren in 15 Th. des letzteren); die Lösung erstarrt bei dem Erkalten zu einer perlgrauen, vollkommen krystallinischen Masse, welche *Antimonoxychlorid - Antimonchlorid* $SbOCl_2, 3\,SbCl_3$ zu sein scheint; durch wasserfreien Alkohol wird die letztere unter Abscheidung von s. g. Algarotpulver (Antimonoxychlorid-Antimonoxyd) $SbCl_2O, 3\,SbO_3$ zersetzt. — Schneider vergleicht die Verbindung $SbClS_2, 3\,SbS_3$ der von Wal- Antimon-Verbindungen.

lace (vgl. S. 188) beschriebenen $AsJO_2, 3AsO_3$; er erörtert noch, wie die s. g. basischen oder schwefelbasischen Chloride des Wismuths und analoge Verbindungen sich viel einfacher als Chlorid, in welchem ein Theil des Chlors durch Sauerstoff oder Schwefel vertreten ist, wie in der früher gebräuchlichen Weise als Verbindungen des Chlorids mit Oxyd oder Schwefelmetall betrachten lassen, und dafs die vereinfachten Formeln auch über das chemische Verhalten der betreffenden Substanzen weit bessere Auskunft geben, als die älteren.

Tellur-Verbindungen.

Nach A. Handl (1) krystallisirt das Tellursäurehydrat $TeO_3, 3HO$ monoklinometrisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty P\infty . (P\infty) . + P\infty . - P\infty . 0P$ und den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 66^0 58'$, $(P\infty) : (P\infty)$ daselbst $= 79^0 0'$, $\infty P\infty : 0P = 97^0 1'$.

Wismuth-Verbindungen.

Passerini (2) bereitete pyrophosphors. Wismuthoxyd durch Fällen einer mit etwas Salpetersäure angesäuerten Lösung von krystallisirtem salpeters. Wismuthoxyd mit pyrophosphors. Natron. Der Niederschlag ist ein weifses amorphes, in Wasser und in Essigsäure unlösliches, in heifser Salzsäure oder Salpetersäure lösliches Pulver, wird durch Schwefelsäure in der Wärme zersetzt, ist in pyrophosphors. Natron (3) und citrons. Ammoniak unlöslich. Passerini vermuthet für es die Zusammensetzung $2BiO_3, PO_5$.

Ueber die Doppelsalze des Chlorwismuths mit Chlorkalium und Chlorammonium hat Rammelsberg (4) Mittheilungen gemacht. Wird aus einer Lösung von Wismuth in mit etwas Salpetersäure versetzter Salzsäure die freie Säure verdampft, so viel Chlorkalium zugesetzt dafs gleiche

(1) Wien. Acad. Ber. XXXII, 242. — (2) Cimento IX, 84; Instit. 1859, 243. — (3) Nach Stromeyer (L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 851) ist das pyrophosphors. Wismuthoxyd in überschüssigem pyrophosphors. Natron löslich. — (4) Pogg. Ann. CVI, 145.

Atomgewichte Wismuth und Kalium zugegen sind, und die klare Flüssigkeit gelindem Verdunsten überlassen, so bilden sich ziemlich grofse Krystalle [rhombische Pyramiden mit der Endfläche u. a. (1)] der schon früher von Jacquelain (2) (aus einer 2 At. KCl auf 1 At. $BiCl_3$ enthaltenden Lösung) erhaltenen Verbindung 2 KCl, $BiCl_3$ + 5 HO, welche durch Wasser vollständig zersetzt wird. Auf ähnliche Art, unter Anwendung von Chlorammonium an der Stelle von Chlorkalium, erhält man eine mit der vorigen isomorphe (3) Verbindung 2 NH_4Cl, $BiCl_3$ + 5 HO. Den Krystallen der letzteren mengt sich aber leicht ein, aus der Mutterlauge rein zu erhaltendes Doppelsalz 5 NH_4Cl, 2 $BiCl_3$ bei, welches rhomboëdrisch krystallisirt (+ R . — 2R . 0R; Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,9728; + R : 0R = 113°32′; — 2R : 0R = 102°22′; R : R in den Endkanten = 75°4′, — 2R : — 2R daselbst = 64°28′; die Krystalle sind stets Zwillinge, mit 0R als Zusammensetzungsfläche), sich übrigens gegen Wasser wie das erstere verhält. Wismuth-Verbindungen.

J. Nicklès (4) empfiehlt zur Darstellung von Bromwismuth, gepulvertes Wismuth in eine Mischung gleicher Volume von wasserfreiem Aether und Brom einzutragen; das Bromwismuth ist in Aether löslich und kann aus dieser Lösung durch Verdunsten derselben im leeren Raume in Prismen krystallisirt erhalten werden; es ist schmelzbar, an der Luft zerfliefsend, wird durch Wasser zersetzt. Wird eine syrupdicke Lösung desselben mit Bromammonium erwärmt, so krystallisirt dann bei dem Abkühlen ein Doppelsalz in gelben Tafeln oder in Prismen.

(1) Rammelsberg hatte die Krystallform schon früher (Handb. d. krystallograph. Chemie, 214) beschrieben und fand bei neueren Messungen den früheren nahekommende Resultate. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 861. Arppe (Pogg. Ann. LXIV, 247) hatte diese Verbindung wasserfrei, in rhombischen Tafeln krystallisirt, erhalten. — (3) Die Krystallform beschrieb Rammelsberg in seinem Handb. d. krystallogr. Chem., 214. — (4) In der S. 190 angef. Abhandl.

Wismuth-Verbindungen.

R. Weber (1) hat Bemerkungen über die Verbindungen des Wismuths mit Chlor, Brom und Jod veröffentlicht. — Chlorwismuth $BiCl_3$ läfst sich rein weifs erhalten, wenn man dasselbe unter Fernhaltung jeder Spur von Staub oder organischer Substanz darstellt und destillirt. Wird Chlorwismuth $BiCl_3$ mit metallischem Wismuth, am besten in eine Glasröhre eingeschmolzen, erhitzt, so tritt (schon beim Schmelzpunkt des Chlorwismuths) Einwirkung unter brauner Färbung ein und es bildet sich das von Schneider (2) beschriebene Chlorwismuth $BiCl_2$ (durch langsames Erkalten der einige Zeit auf Wismuthschmelzhitze erhaltenen dunkelbraunen Masse erhält man das Chlorwismuth $BiCl_2$ braunschwarz und krystallinisch, in Höhlungen Krystallnadeln zeigend, mit den von Schneider angegebenen Eigenschaften). Das Chlorwismuth $BiCl_3$ wird auch durch Erwärmen mit Phosphor (Dreifach-Chlorphosphor wird dabei gebildet), ebenso durch Zink, Zinn und andere Metalle, selbst durch Quecksilber und Silber (nicht durch Gold oder Platin) unter Bildung von Chlorwismuth $BiCl_2$ gebräunt, und verschiedene organische Substanzen wirken beim Schmelzpunkt von $BiCl_3$ auf es ebenso ein. Wismuthpulver wird bei langsamem Zutreten von Chlorgas ohne Feuererscheinung zunächst zu braunem $BiCl_2$, bei rascherem Zuleiten von Chlor verbrennt es zu $BiCl_3$. — Zur Darstellung von Bromwismuth $BiBr_3$ erhitzt Weber das Metall in Bromdampf; das unter Funkensprühen sich bildende Bromwismuth destillirt als rothe Flüssigkeit und erstarrt zu einer krystallinischen schwefelgelben Masse. Es ist etwas schwieriger schmelzbar als das Chlorwismuth, färbt sich beim Erhitzen vorübergehend roth, wird durch Wasser zersetzt, durch Salpetersäure unter Zersetzung leicht gelöst. Durch Zusammenschmelzen des

(1) Pogg. Ann. CVII, 596; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 811. — (2) Jahresber. f. 1855, 384.

Bromwismuths $BiBr_3$ mit halb so viel Wismuth, als es enthält, erhält man eine braune, bei vorsichtigem Erkalten Krystallnadeln ausscheidende Masse (ohne Zweifel $BiBr_2$, aber sie war von aufgelöstem überschüssigem Wismuth nicht frei zu erhalten), die durch Wasser zersetzt wird, bei Einwirkung von Salzsäure Wismuth als sammetschwarzes Pulver abscheidet, in höherer Temperatur zu Wismuth und Bromwismuth $BiBr_3$ zerfällt. Auch andere Metalle, als Wismuth, wandeln bei dem Erhitzen mit Bromwismuth $BiBr_3$ dasselbe zu $BiBr_2$ um. — Jodwismuth BiJ_3 läfst sich auf trockenem Wege leicht darstellen durch Zuwerfen von Jod in kleinen Portionen zu in einem Glasröhrchen stark erhitztem Wismuth; durch Destillation bei Luftabschlufs wird es als eine glänzendschwarze abfärbende, blätteriges Gefüge und auf den Bruchflächen vollkommenen Metallglanz zeigende Masse erhalten. Das auf nassem Wege bereitete Jodwismuth BiJ_3 geht, nach vorgängigem Befreien von Wasser, durch Destillation bei Luftabschlufs in denselben Zustand über; es entsteht hierbei indessen etwas Jod und basisches Jodwismuth. Bei dem Zusammenschmelzen von BiJ_3 mit überschüssigem Wismuth bleibt ein Theil des letzteren regulinisch als untere Schichte; die obere Schichte enthält 7 bis 11 pC. Wismuth mehr als der Formel BiJ_2 entspricht; eine Farbenveränderung ist bei diesem etwaigen Uebergang von BiJ_3 in BiJ_2 nicht zu beobachten. Wismuth-Verbindungen.

Für das Zink ist (1) hexagonale Krystallform nachgewiesen; Nicklès' Angabe (2), dafs das Zink auch in Pentagonal-Dodecaëdern krystallisire, wurde durch G. Rose (3) bezweifelt. G. Rose (4) schliefst jetzt nach Beobachtungen an zwei Stücken krystallisirten Messings, Zink.

(1) Zuerst durch Nöggerath; vgl. auch Jahresber. f. 1850, 25. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 434. — (3) Jahresber. f. 1852, 390. — (4) Pogg. Ann. CVII, 448; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVI, 223 (wo Nicklès an seine frühere Beobachtung erinnert).

Zink. die in Höhlungen zu s. g. gestrickten Formen gruppirte Kryställchen zeigen, aus dieser Art der Gruppirung, daſs das Zink (das hier krystallisirte war allerdings kupferhaltig) auch im regulären System krystallisiren könne und somit dimorph sei. Auch an einem Stück metallischen Nickels beobachtete Rose gestrickte Krystallgruppirungen, und zählt deſshalb auch das Nickel zu den regulär krystallisirenden Metallen.

Becketoff (1) hat das Reductionsvermögen des Zinks bei hoher Temperatur und im Dampfzustand untersucht. Als Zinkdampf in einem Strome von getrocknetem Wasserstoffgas auf Chlorbaryum einwirkte, wurde einmal eine oberflächliche Reduction des letzteren Salzes beobachtet. Bei der Einwirkung von Chlorsiliciumdampf, welchen ein Wasserstoffstrom zuführte, auf Zinkdampf in einer glühenden Porcellanröhre überzogen sich die inneren Wandungen der letzteren mit glänzenden Krystallen von Silicium, und gegen den kälteren Theil der Röhre hin schied sich eine Zinkmasse ab, welche von flachen, mehrere Millimeter langen Krystallen von graphitartigem Silicium durchsetzt war. Nach einem ähnlichen, mit Fluorbor angestellten Versuch hofft Becketoff, daſs sich auch das Bor in dieser Weise mittelst Zink reduciren lasse. Die Reduction des Chloraluminiums in dieser Weise gelang nicht.

Zinksalze. Nach A. Vogel d. j. und C. Reischauer (2) enthält das neutrale krystallisirte salpeters. Zinkoxyd 6 Aeq. Wasser; dieser Wassergehalt läſst sich bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raume über Schwefelsäure bis auf 2 Aeq. herabbringen, ohne daſs zugleich Salpetersäure entweicht; dagegen läſst sich der Wassergehalt des neutralen Salzes bei 100° nicht weiter als auf 5 Aeq. reduciren, und ferneres Erwärmen auf 100° veranlaſst durch

(1) Aus d. Bull. de la soc. chim. de Paris, séance du 11 Mars 1859, in Ann. Ch. Pharm. CX, 374. — (2) N. Jahrb. Pharm. XI, 187.

das Entweichen von Salpetersäure die Bildung eines basischen Salzes, welches 9 ZnO auf $2 NO_5$ enthält. Dieses basische Salz wird durch Wasser zu Zinkoxyd und neutralem Salze zerlegt; man kann daher durch einfaches Auswaschen kein basisches Salz von fester Zusammensetzung erhalten. Die concentrirten Lösungen von Chlorzink und salpeters. Zinkoxyd vermögen namhafte weitere Mengen von Zinkoxyd aufzulösen. Beim Auflösen von Zink in Salpetersäure bildet sich eine beträchtliche Menge von salpetrigs. Zinkoxyd, welches beim Vermischen mit salpeters. Kupferoxyd die bekannte tiefgrüne Färbung des salpetrigs. Kupferoxyds bedingt. Eine gleiche Bildung von salpetrigs. Zinkoxyd hat statt, wenn Zink in einer Lösung von salpeters. Zinkoxyd in Ammoniak einige Zeit gelassen wird; indem eine Reduction des salpeters. Zinkoxyds zu salpetrigs. Zinkoxyd erfolgt, geht hierbei Zink in die Lösung über, während Zinkoxydhydrat krystallinisch ausgeschieden wird. Dabei wird eine geringe Menge Stickgas entwickelt, die jedoch in keinem Verhältniſs zu dem gebildeten salpetrigs. Zinkoxyd steht und daher wohl einem accessorischen Processe angehört. Zinksalze.

Ueber die Darstellung von Chlorzink theilte Persoz (1) Folgendes mit. Erhitzt man ein inniges Gemenge gleicher Aeq. getrocknetes schwefels. Zinkoxyd und Chlornatrium selbst bis zum Hellrothglühen, so geht doch kein Chlorzink über (2). Aber bei dem Erhitzen eines Gemenges vou schwefels. Zinkoxyd und Chlorcalcium nach gleichen Aeq. geht nach dem Austreiben der Feuchtigkeit Chlorzink über. War das Gemenge eisenhaltig, so ist das zuerst übergehende Chlorzink braun gefärbt, das später übergehende aber rein weiſs. Niemals wird indessen die ganze

(1) Instit. 1859, 169; J. pharm. [3] XXXV, 417; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXII, 128; Dingl. pol. J. CLIV, 157; Chem. Centr. 1859, 959. — (2) Früher war das Gegentheil angegeben worden; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 28.

theoretisch sich berechnende Menge Chlorzink erhalten, sondern etwa $^1/_5$ bleibt im Rückstand bei dem sich bildenden schwefels. Kalk.

Bezüglich der Bildung von Chlorzink aus schwefels. Zinkoxyd auf nassem Wege theilt Kessler (1) mit, dafs aus einer Lösung gleicher Aeq. des letzteren Zinksalzes und Chlornatriums über 10⁰ schwefels. Zinkoxyd-Natron (2), bei 0⁰ aber reines schwefels. Natron auskrystallisirt, und die von diesen Krystallen getrennte chlorzinkhaltige Flüssigkeit sich zur Darstellung von Zinkoxyd vortheilhaft eignet. Er schlägt vor, in entsprechender Weise die Zinkblende, nach vorgängiger Umwandlung in schwefels. Zinkoxyd, auf Chlorzink (und Zinkweifs) unter gleichzeitiger Gewinnung von schwefels. Natron zu verarbeiten.

Zinn. Nach Versuchen, die mit einer schweren Masse reinen Zinns angestellt wurden, rechnet Levol (3) dieses Metall zu den klingenden; Barreswil (4) fügt bei, dafs auch mit etwas Blei legirtes Zinn klingt.

Zinnverbindungen. Einem Aufsatz von Löwenthal (5) über das Ferrocyanzinn und die verschiedenen Modificationen der Zinnsäure entnehmen wir Folgendes. Der bei Zusatz von überschüssigem Zinnchlorid zu Ferrocyankalium entstehende Niederschlag (welcher mit einer verhältnifsmäfsig geringen Quantität Eisenchlorid eine schöne dunkelblaue Farbe annimmt) hat eine wechselnde Zusammensetzung. Bestimmt man wiederholt, wieviel (zuvor durch einige Tropfen Salzsäure angesäuertes) Ferrocyankalium durch eine gewisse Menge Zinnchlorid gebunden wird (so dafs das Filtrat durch ein Eisenoxydsalz nicht mehr gebläut

(1) Compt. rend. XLVIII, 1153; Instit. 1859, 218; Dingl. pol. J. CLIII, 157; ausführlicher J. pharm. [3] XXXVI, 274 und daraus im Ausz. Rép. chim. appliquée I, 425. — (2) Wie Karsten (L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 43) schon früher gefunden. — (3) Ann. ch. phys. [3] LVI, 110. — (4) Rép. chim. appliquée I, 405. — (5) J. pr. Chem. LXXVII, 321.

Zinnverbindungen.

wird), so ist für jeden folgenden Tag von einer und derselben Zinnchloridlösung etwas mehr nöthig, um eine gewisse Menge Ferrocyankalium zu binden; nach Löwenthal in Folge der allmäligen Umwandlung einer Lösung von Zinnchlorid in eine solche von Metazinnsäure (1). Für die Metazinnsäure tritt er Fremy's Ansicht (2) bei, dafs dieselbe ein höheres Aequivalentgewicht besitze, wie die gewöhnliche Zinnsäure, betrachtet es aber noch als dahingestellt, welches das richtige Aequivalentgewicht der Metazinnsäure sei. Metazinnsäure lasse sich auch auf nassem Wege, durch Kochen mit Salzsäure, zu gewöhnlicher Zinnsäure umwandeln. Bezüglich der Umwandlung einer Lösung von Zinnchlorid in eine solche von Metazinnsäure komme es nicht allein auf die Zeit sondern auch auf den Grad der Verdünnung an, sofern diese Umwandlung um so langsamer vor sich gehe, je concentrirter die Lösung sei; die Veränderung des Zinnchlorids werde durch eine hinreichende Quantität Weinsäure auf das Vollständigste verhindert. Als das empfindlichste Reagens auf Spuren von Metazinnsäure in Lösungen von gewöhnlicher Zinnsäure betrachtet Löwenthal das Zinnchlorür, welches mit metazinnsäurehaltigen Lösungen gelbe Färbung hervorbringt. Er glaubt, dafs wahrscheinlich keine von gewöhnlicher Zinnsäure ganz freie Lösung von Metazinnsäure darstellbar sei.

Marignac (3) empfiehlt zur Darstellung des krystallisirten zinns. Kali's, 80 Th. Kalihydrat in einem Silbertiegel zu schmelzen, 30 Th. Zinnoxyd (aus Zinn mit Salpetersäure dargestellt) portionenweise zuzusetzen welches sich leicht löst, die anfangs ziemlich dünnflüssige Masse weiter zu erhitzen, bis eine Art Aufkochen eintritt, dann sofort mit Erhitzen einzuhalten, die erstarrte Masse in

(1) H. Rose's Zinnoxyd *b*; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 441. — (2) Vgl. daselbst, 438. — (3) Ann. min. [5] XV, 277.

Zinnverbindungen.

Wasser zu lösen (sie löst sich fast vollständig, wenn sie nicht weiter und stärker erhitzt worden war) und die Lösung zum Krystallisiren zu bringen; die Krystalle, KO, SnO_2 + 3HO, sind rhomboëdrische Combinationen (1) R . — ½R . 0R (R : R in den Endkanten = 75°6′, —½R : — ½R daselbst = 98°51′, 0R : R = 113°44′; die Krystalle sind stets etwas krummflächig; deutliche Spaltbarkeit ist vorhanden parallel 0R; Zwillingsbildung ist häufig, mit der Zusammensetzungsfläche parallel + R). Auch das zinns. Natron, NaO, SnO_2 + 3HO, bildet krummflächtige Krystalle, rhomboëdrische Combinationen + R . + 4R . 0R (R : R in den Endkanten = 84°0′, 0R : R = 120°54′, 0R : 4R = 98°31′).

H. Rose (2) hat hervorgehoben, daſs unter den verschiedenen Schwefelungsstufen desselben Metalls die des Zinns, wie sie aus Chlorür- oder Chloridlösungen dieses Metalls durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, die einzigen sind, welche sich durch Behandlung mit nicht oxydirenden Säuren zu entsprechenden Sauerstoff- oder Chlorverbindungen umwandeln lassen. Das schwarze Schwefelzinn SnS löst sich in heiſser concentrirter Salzsäure vollständig unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür, das gelbe Schwefelzinn SnS_2 ebenso zu Zinnchlorid. Das durch Erhitzen in den krystallinischen Zustand übergeführte gelbe Schwefelzinn (das Musivgold) wird indessen durch concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure in der Hitze nicht angegriffen, wohl aber durch starkes Königswasser oxydirt und gelöst.

Blei.

Auf das Vorkommen von Blei in einer Filtrirpapiersorte hat W. Wicke (3) aufmerksam gemacht.

(1) Rammelsberg (Handb. d. krystallogr. Chem., 195) hatte die Krystalle, nach Marignac's Ansicht in Folge irregulärer Ausbildung derselben, als monoklinometrisch beschrieben. — (2) Pogg. Ann. CVI, 652. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXII, 127.

Ihle (1) beobachtete in einer Höhlung eines Bleigufs-stücks von der Muldener Hütte bei Freiberg sehr deutlich ausgebildete octaëdrische Krystalle. Blei.

A. Baudrimont (2) hat, an den Isomorphismus der Verbindungen von Blei, Baryum, Strontium und Calcium erinnernd und andere gemeinsame Eigenschaften dieser Verbindungen discutirend, sich dafür ausgesprochen, bei der Classification der chemischen Elemente sei das Blei mit jenen Erdmetallen in Eine Gruppe zu stellen.

Nach F. Reich (3) ist das spec. Gew. des reinen Blei's bei 0°, gegen das des Wassers bei 4° als Einheit, = 11,370. Er giebt eine Tabelle zur Reduction des bei anderen Temperaturen bestimmten spec. Gew. des Blei's auf die eben angeführten Normalumstände. Bei dem Auswalzen von Blei zu dünnem Blech trat eine geringe Vergröfserung des spec. Gew., von 11,354 auf 11,365 (auf die Normalumstände reducirte Zahlen), ein. Das Blei nimmt bei steigenden Temperaturen wachsende Mengen Kupfer auf; bei dem Einschmelzen von kupferhaltigem Blei bei möglichst niedrigen Temperaturen enthält das hier noch ungeschmolzen oder halbgeschmolzen Bleibende das meiste Kupfer, und das schon Flüssige ist sehr arm daran, während bei stärkerer Hitze mehr Kupfer in die geschmolzene Masse geht; Baker's (4) Behauptung entgegen, aber im Einklang mit Streng's (5) Resultaten, geht auch bei dem Bearbeiten des Blei's nach Pattinson's Verfahren das Kupfer vorzugsweise in die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Bleikrystalle ein. In reineren Bleisorten wurden gewöhnlich 0,02 bis 0,04, im Maximum 0,07 pC.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenmännischen Zeitung 1858, 123 in Jahrb. Min. 1859, 191; im Ausz. Pogg. Ann. CIX, 541. — (2) Compt. rend. XLVIII, 594. — (3) Aus d. Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenmann auf 1860 in J. pr. Chem. LXXVIII, 328; theilweise Pogg. Ann. CIX, 541. — (4) Jahresber. f. 1856, 787 f. — (5) Berg- u. Hüttenmännische Zeitung 1859, 14, 60, 67.

Roheisen. Salzsäure bleibenden Rückstände bestimmt verschiedene Eigenschaften und verschiedene chemische Zusammensetzung, und weist die letztere nach, dafs das graue und das weifse Roheisen der Hauptsache nach immer aus denselben Bestandtheilen (nämlich Eisen, Kohlenstoff, Silicium, Aluminium) bestehen, welche in ihnen in verschiedener Art mit einander verbunden sein müssen. Die von gut characterisirtem grauem Roheisen bleibenden Rückstände sind trocken immer grau, flockig-körnig, entwickeln mit Aetzkali weniger, mit Ammoniak mehr Wasserstoffgas; die Rückstände von ausgesprochenem weifsem Roheisen sind hingegen trocken immer braun, staubartig pulverig und von erdigem Aussehen, weder mit Kali noch mit Ammoniak Wasserstoff entwickelnd. S. g. graues Roheisen enthält gewöhnlich auch etwas weifses, und umgekehrt; bei der Auflösung von weifsem Roheisen ist dem Rückstand manchmal auch etwas s. g. Graphit beigemengt; der von halbirtem Roheisen bleibende Rückstand entwickelt mit Ammoniak je nach dem Gehalt an grauem Roheisen weniger oder mehr Wasserstoffgas, und es kann hierin ein practischer Anhaltspunkt, auf die Zusammensetzung des halbirten Roheisens zu schliefsen, gefunden werden. Bezüglich der specielleren Angaben der Eigenschaften und des Verhaltens der Rückstände von den verschiedenen Sorten Roheisen müssen wir auf die Abhandlung verweisen, und heben hier nur noch hervor, dafs Schafhäutl in dem Rückstand von weifsem Roheisen eine innige Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen und Silicium, in dem von grauem Roheisen eine Verbindung von Eisen und Silicium annimmt; ferner dafs er den Schwefel in dem Roheisen auch theilweise als mit dem Silicium verbunden betrachtet (er erwähnt des von ihm beobachteten Ausschwitzens von Schwefelsilicium, als einer weifsgelblichen schwammigen erdigen Substanz, aus dem einmal einem Hohofen in Staffordshire entfliefsenden Eisen) und dafs nach einer

früher schon (1) beschriebenen Beobachtung von ihm auch Silicium im reducirten Zustande, vielleicht mit etwas Schwefel und Kohle verbunden, sich sogar im bereits gefrischten und gewalzten Eisen noch einige Zeit erhalten könne. Für die Vergleichung der Rückstände, welche verschiedene Roheisensorten bei der Behandlung mit Salzsäure lassen, ist es von Wichtigkeit, dafs man immer Säure von bestimmter Stärke anwendet, sofern bei Anwendung schwächerer Säure (auch bei monatelanger Einwirkung derselben) eine gröfsere Menge an Rückstand bleibt, als bei der von concentrirterer (über einen gewissen Concentrationsgrad hinaus bleibt die Menge des Rückstands constant); ferner, dafs die Einwirkung der Salzsäure auf das Roheisen bei Luftabschlufs vor sich gehe. — Schafhäutl lenkt noch die Aufmerksamkeit auf die specielle Beachtung der in dem Roheisen enthaltenen Metalle und Metalloïde, und bespricht dann die kohlenstoffhaltigen Producte, welche bei Einwirkung von Salzsäure von verschiedenen Concentrationsgraden auf Roheisen, das vorher einmal oder wiederholt mit Kalihydrat geschmolzen wurde, entstehen. Nach seiner Angabe zerfallen diese Producte erstens in flüchtige und feste Kohlenwasserstoffverbindungen, welche mit dem sich entwickelnden Wasserstoffgase fortgehen, und zweitens in solche, welche bei weifsem Roheisen mit Silicium, Kohle, Eisen, Schwefel, Phosphor verbunden im Rückstande bleiben; es scheinen ihm dabei die organischen Radicale Aethylen C_4H_4 und Aethyl C_4H_5 die wichtigste Rolle zu spielen, in dem Rückstande des weifsen Roheisens habe er C_2H und C_5H gefunden; so leicht veränderlich seien aber diese Kohlenwasserstoffproducte im Entstehungszustand, dafs selbst die verschiedene Stärke der angewendeten Säure eine bedeutende Veränderung in der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs hervorrufe. Bezüglich der einzelnen Roheisen.

(1) Jahrb. Min. 1846, 690.

Roheisen. Schafhäutl hebt noch hervor, dafs das Vordernberger Spiegeleisen nur 3,746 pC. Kohlenstoff enthält, und das weifse Roheisen sich somit nicht immer durch einen grofsen Gehalt an Kohlenstoff von dem grauen unterscheidet. Nach seiner Ansicht können nur die eigenthümlichen speciellen Verbindungen, in welchen sich die Bestandtheile des Roheisens unter einander zu Gruppen vereinigen, die Ursache der Bildung bald von grauem, bald von weifsem Roheisen sein. Besonders spricht er sich dagegen aus, dafs für das graue Roheisen ein Gehalt an mechanisch eingemengtem Graphit characteristisch sei. Er erörtert, dafs das Rückständigbleiben von Graphit nach dem Behandeln des grauen Roheisens mit Säuren und Alkalien nicht nothwendig die Präexistenz der Graphitblättchen in demselben beweist, sondern dafs diese auch der Zersetzungsrückstand einer ebenso geformten Verbindung sein können; ferner, dafs mechanisch dem Roheisen eingemengter Graphit demselben nicht die characteristischen Eigenschaften desselben mittheilen kann. Dafs der Graphit sich im Roheisen in anderer Gestalt befinden müsse, als er nach der Zersetzung des Roheisens durch Säuren zurückbleibt oder als er sich beim Erstarren des schwarzen Roheisens ausscheidet, beweist ihm unter anderem auch die veränderliche Quantität dieses schuppigen Graphits, welcher nach Behandlung des Roheisens mit Säuren zurückbleibt, je nachdem man das Verfahren zum Ausscheiden des Graphits aus einem und demselben Roheisen modificirt (graues schottisches Roheisen liefs bei Behandlung mit Königswasser 2,45, mit Salzsäure in einer offenen Schale 2,85, mit Salzsäure bei Luftabschlufs 3,21 pC. Graphit). Die frühere Beobachtung Schafhäutl's über die Einwirkung von Schwefelsalpetersäure auf Hohofengraphit fand schon S. 68 Erwähnung. Weiter erinnert Derselbe daran, dafs nach seinen Beobachtungen der Graphit nicht allein als Hohofenproduct auftritt, sondern sich auch bildet, wenn flüssiges Eisenoxydulsilicat (z. B. Schlacke der Puddlings-Frischöfen) mit Steinkohlenklein

von fetter Kohle in Berührung kommt. Er bekennt sich noch zu der von ihm schon früher ausgesprochenen Ansicht, dafs Hohofengraphit und graues Gufseisen die Grenzen von in allmäligen Uebergängen auftretenden, aus denselben Elementen — Kohlenstoff, Eisen und Silicium — gebildeten Producten sind, so dafs bei dem Graphit der Kohlenstoff, bei dem grauen Gufseisen Eisen mit Silicium vorherrscht.

Es war schon früher beobachtet worden (1), dafs sich Lösungen von Eisenoxydsalzen auf Zusatz von wässeriger schwefliger Säure braunroth färben. — H. Schiff (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs eine Lösung von Schwefelcyaneisen (eine reine Lösung dieses Salzes zeigt die Erscheinung deutlicher, als eine Mischung von Eisenchlorid und Schwefelcyankalium) auf Zusatz von schwefliger Säure nach wenigen Minuten entfärbt wird, ohne zuvor dunklere Farbe anzunehmen, und dafs die Entfärbung augenblicklich erfolgt, wenn man durch Digeriren mit Zink veränderte schweflige Säure anwendet. Eine augenblickliche Entfärbung des Schwefelcyaneisens erfolgt auch auf Zusatz einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, während andere Eisenoxydsalze, wie Lenz (3) beobachtete und Schiff bestätigt fand, auf Zusatz von unterschwefligs. Natron eine schnell wieder verschwindende schwarzrothe oder violette Färbung annehmen; da sich hierbei die Flüssigkeit erst nach mehreren Stunden durch ausgeschiedenen Schwefel trübt, so ist Schiff der Ansicht, dafs die Reduction nicht sogleich durch das unterschwefligs. Salz bewirkt werde sondern erst Folge einer secundären Reaction sei, und er erörtert, ob nicht erst aus der unterschwefligen Säure (neben Schwefelsäure) Schwefelwasserstoff entstehe, welcher

Eisenoxydsalze.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 399. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 366. — (3) Ann. Ch. Pharm. XL, 101.

Eisenoxydsalze.

das Eisenoxyd zu Oxydul reducire. — Nach Buignet (1) zeigt sich die vorübergehende rothe Färbung, welche bei dem Vermischen von 1 Aeq. Eisenchlorid mit 1 Aeq. schwefligs. Natron eintritt, weniger deutlich, wenn das Eisenchlorid vor dem Zusatz des schwefligs. Natrons mit Salzsäure versetzt wurde; im letzteren Fall ist auch die Reduction zu Eisenchlorür weniger vollständig, und zwar um so unvollständiger, je mehr freie Salzsäure zugegen und je concentrirter die Flüssigkeit ist. Die erwähnte rothe Färbung betrachtet Buignet als beruhend auf der Bildung einer Verbindung $Fe_2O_3, 3SO_2$; dieselbe vorübergehende Färbung zeigt sich (wie schon früher bekannt) bei der Einwirkung wässeriger schwefliger Säure auf Eisenoxydhydrat, und nach Buignet läfst sich für eine bei der Temperatur einer Kältemischung bereitete Mischung von Eisenchlorid und schwefligs. Alkali, deren rothe Farbe etwas beständiger ist, nachweisen, dafs sie weder Schwefelsäure noch Eisenoxydul enthält. Die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul erfolgt nach Buignet, indem zunächst jene rothe Verbindung zu schwefels. und schwefligs. Eisenoxydul unter Freiwerden von schwefliger Säure wird ($Fe_2O_3, 3SO_2 = FeO, SO_3 + FeO, SO_2 + SO_2$).

Nach Delffs (2) verhalten sich die Eisenoxydsalze völlig indifferent gegen Schwefelcyankalium, wenn man ihre Lösungen mit verschiedenen (mit den Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag hervorbringenden) Alkalisalzen organischer Säuren, namentlich der Weinsäure, Traubensäure, Aepfelsäure und Citronsäure, versetzt; auch verschwindet die in Eisenoxydsalzen durch Schwefelcyankalium erzeugte Röthung augenblicklich bei Zusatz der genannten Salze.

(1) Compt. rend. XLIX, 587; J. pr. Chem. LXXIX, 220; ausführlicher J. pharm. [3] XXXVI, 321. — (2) N. Jahrb. Pharm. XII, 233. Vgl. Jahresber. f. 1857, 570.

Fr. Ulrich (1) beschrieb wasserfreies schwefels. Eisenoxyd, welches (wohl durch zufälliges Einfallen eisenhaltiger Substanz in die Säure gebildet) vorübergehend in der aus dem Platinkessel der Schwefelsäurefabrik zu Oker am Harz abfliefsenden concentrirten Schwefelsäure in Form kleiner blafs-pfirsichblüthrother Flitter (anscheinend rhombischer Pyramiden, durch zwei parallele Endflächen tafelförmig erscheinend) sich zeigte. Diese Substanz war in Wasser und in Salzsäure fast unlöslich, wurde durch Ammoniak sofort unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt und ergab die Zusammensetzung $Fe_2O_3, 3SO_3$; sie wurde bei längerem Aufbewahren (wohl unter Wasseraufnahme) zu einem zarten gelben Pulver. Eisenoxydsalze.

Nach A. Scheurer-Kestner (2) werden die basischen Verbindungen der Salpetersäure mit dem Eisenoxyd (3) durch Wasser bei der Siedehitze desselben zu Eisenoxyd und neutralem salpeters. Eisenoxyd zersetzt. Die Einwirkung geht nur allmälig vor sich. Erhitzt man die basischen Salze mit Wasser in Glasröhren eingeschmolzen andauernd auf 100°, so bemerkt man nach einigen Stunden eine Farbenveränderung; die zuerst rothbraune Flüssigkeit wird ziegelroth; auf Zusatz eines Tropfens Salz- oder Schwefelsäure oder einer Lösung von schwefels. Kali oder schwefels. Natron entsteht nun ein Niederschlag. Der durch schwefels. Natron in so veränderter Flüssigkeit hervorgebrachte Niederschlag bildet nach dem Trocknen auf unglasirtem Porcellan und in einem Strome trockener Luft kleine schwarze Blättchen, die in concentrirten Säuren unlöslich aber in reinem Wasser leicht löslich sind und die Zusammensetzung Fe_2O_3, HO ergaben (4); die Lösung er-

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenmännischen Zeitung 1859, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CLII, 395; Chem. Centr. 1859, 857. Vgl. Jahresber. f. 1854, 363. — (2) Compt. rend. XLVIII, 1160; Ann. ch. phys. [3] LVII, 231. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 192. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1855, 401.

Eisenoxydsalze. scheint im reflectirten Lichte trübe, im durchgelassenen Lichte klar; sie giebt mit Ferrocyan- und Schwefelcyanverbindungen nicht die für Eisenoxydlösungen characteristischen Reactionen, auf Zusatz von Säuren oder schwefels. Natron wieder jene Ausscheidung von löslichem Eisenoxydhydrat. Nach 10stündigem Erhitzen der basischen salpeters. Eisenoxydsalze mit Wasser auf 100° war übrigens die hier angegebene Umwandlung derselben nur unvollständig eingetreten; nach 72stündigem Erhitzen enthielt die, von dem durch schwefels. Natron hervorgebrachten Niederschlag getrennte Flüssigkeit auf 1 Aeq. Fe_2O_3 3 Aeq. NO_5; eine das letztere (neutrale) Salz enthaltende Flüssigkeit wird auch bei 144stündigem Erhitzen auf 100° nicht verändert. Sonnenlicht wirkt auf Lösungen der salpeters. Eisenoxydsalze wie Wärme ein; Lösungen der basischen Salze, 5 Monate lang der Einwirkung des Sonnenlichtes in verschlossenen Glasgefäfsen ausgesetzt, zeigten sich nun grofsentheils in der angegebenen Weise umgewandelt, während dieselben Lösungen im Dunkelen wie auch die Lösungen von neutralem salpeters. Eisenoxyd im Sonnenlicht sich unverändert erhielten.

Kobalt. Ueber die Darstellung von reinem metallischem Kobalt hat W. Sharswood (1) Mittheilungen gemacht. Er empfiehlt, aus Purpureokobalt-Chlorid (2) durch Erhitzen reines Chlorkobalt darzustellen, dieses mittelst Wasserstoff zu reduciren, und das reducirte Metall nach Deville's Verfahren (3) in einem Kalktiegel zu schmelzen.

Nickel. Gegen R. Schneider's Bestimmung des Atomgewichts des Nickels (Ni = 29,0) hatte Marignac (4) Bedenken erhoben, welche Schneider zu neuen Versuchen veranlafsten (5). Diese Versuche wurden wiederum mit

(1) Aus d. Proc. Charleston Nat. Hist. Soc. in Chem. Gaz. 1859, 225. — (2) Jahresber. f. 1857, 238. — (3) Jahresber. f. 1856, 316. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 225. — (5) Pogg. Ann. CVII, 616; Phil. Mag. [4] XVIII, 271; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXIII, 79; Chem. Centr. 1859, 768.

oxals. Salz angestellt (letzteres war bereitet durch Fällen einer schwach-sauren Lösung von Chlornickel mit kohlens. Natron, Digeriren des ausgewaschenen Niederschlages mit Oxalsäurelösung, Auswaschen des oxals. Salzes, Trocknen desselben bei 100°; es war dann nahezu $C_4Ni_2O_8 + 4HO$), in welchem der Kohlenstoff- und der Nickelgehalt bestimmt wurden; das Verhältnifs beider gab, wie früher, Ni = 29,03.

A. Vogel d. j. und C. Reischauer (1) haben über das Verhalten des Kupfers gegen wässerige Salzsäure Untersuchungen angestellt, deren Resultate sie in Folgendem resumiren: Im Gegensatze zur gewöhnlichen Annahme löst sich Kupfer in concentrirter (25 procentiger) Salzsäure unter Wasserstoffgasentwickelung in einem Grade, dafs die Anwendung solcher Säure bei der Fuchs'schen Eisenprobe, die sich auf die Unlöslichkeit des Kupfers in Salzsäure bei Luftabschlufs gründet, nicht zulässig ist; ein Gleiches gilt von der Erweiterung dieser Probe auf die Braunsteinprüfung, Salpetersäurebestimmung u. a. Dagegen ermöglicht die Fuchs'sche Probe unter Anwendung ganz schwacher Säure und bei längerer Uebung eine für technische Zwecke zulänglich annähernde Bestimmung des Eisengehaltes; bei 10 procentiger Säure findet übrigens noch eine namhafte Auflösung des Kupfers auch ohne vorhandenes Eisenchlorid statt. Die Zersetzung der concentrirten Salzsäure unter Wasserstoffgasentwickelung findet bereits statt, wenn in derselben aufgelöstes Eisenchlorid noch nicht zu Eisenchlorür reducirt ist. Noch ergab sich, dafs eine in Eisenchlorid eingetauchte Kupferplatte sich mit einer lichtempfindlichen Schichte einer Verbindung von Kupfer und Chlor überzieht. Kupfer.

Jenzsch (2) machte Mittheilung über die Krystallform des Kupferoxyds. Bei dem Umbau eines Röstofens an der Muldner Hütte bei Freiberg, in welchem mittelst Kupferverbindungen.

(1) N. Jahrb. Pharm. XII, 345. — (2) Pogg. Ann. CVII, 647.

Kupferverbindungen.

Kochsalzlösung zu entsilbernder Kupferstein und die bei diesem Entsilberungsprocesse fallenden, noch silberhaltigen Rückstände geröstet wurden, fanden sich auf einigen Stellen der Heerdsohle fest aufsitzend mehrere Linien starke schwärzliche krystallinische Massen, und in Höhlungen der Ziegel deutlicher ausgebildete eisenschwarze glänzende Krystalle von 6,451 spec. Gew. und einer der des Flufsspathes nahe kommenden Härte, die als reines Kupferoxyd erkannt wurden. Nach Jenzsch sind diese Krystalle rhombische Combinationen $\infty P \,.\, \check{P}\infty \,.\, \bar{P}\infty \,.\, \frac{1}{2}P$ (letztere Pyramide unvollzählig auftretend); er bestimmte die Neigungen $\infty P : \infty P = 99^0 39'$, $\infty P : \check{P}\infty = 113^0 58'$, $\infty P : \bar{P}\infty = 122^0 58'$; die Krystalle zeigten sämmtlich Zwillingsverwachsungen, mit ∞P als Zusammensetzungsfläche.

A. Vogel d. j. und C. Reischauer (1) empfehlen zur Darstellung von Kupferoxyd zu Elementaranalysen, das salpeters. Kupferoxyd nicht geradezu zu glühen, sondern seine neutrale Lösung (die Salpetersäure zur Darstellung dieses Salzes braucht hier keine chemisch reine zu sein) in zwei Hälften zu theilen, die eine mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des zuerst entstehenden Niederschlages zu versetzen, dann die andere Hälfte zuzusetzen, und nun die Flüssigkeit mit dem sich wieder bildenden blauen Niederschlage anhaltend zu kochen, wo fast alles Kupferoxyd als schwarzes Pulver ausgeschieden wird; die nach dem Erkalten zu decantirende Flüssigkeit ist stets noch durch eine geringe Menge Kupferoxyd blau gefärbt, und giebt nach dem Ausfällen des Kupferoxyds mittelst Schwefelwasserstoff salpeters. Ammoniak.

Kupferlasur (Azurit) läfst sich nach Debray (2) in der Art künstlich darstellen, dafs man krystallisirtes salpeters. Kupferoxyd mit überschüssiger Kreide in Stücken,

(1) Dingl. pol. J. CLIII, 197. — (2) Compt. rend. XLIX, 218; Instit. 1859, 245; Phil. Mag. [4] XVIII, 397.

Kupferverbindungen.

einem kleinen Quecksilbermanometer und Wasser in eine etwas weite aber für die angewendete Menge von Materialien hinreichend starke Glasröhre einschmilzt, wo unter dem erhöhten (bei Debray's Versuchen 3 bis 4 Atm. betragenden) Druck der frei werdenden Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur Kupferlasur entsteht; zuerst überzieht sich die Kreide mit einer grünlichen Substanz ($3\,CuO$, NO_5), die dann allmälig in warzenförmig krystallinische Kupferlasur ($3\,CuO$, $2\,CO_2$, HO) übergeht. Der kohlens. Kalk läfst sich für diese Operation nicht durch kohlens. Alkalien ersetzen; erhitzt man aus einem Gemenge von dreifach-basischem salpeters. Kupferoxyd und überschüssigem zweifach-kohlens. Natron mit wenig Wasser angerührten Brei in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf etwa 160°, so erhält man deutliche schön-blaue Krystalle eines bei dem Abwaschen mit kaltem Wasser sich nicht verändernden Doppelsalzes CuO, $CO_2 + NaO$, CO_2; bei Anwendung von zweifach-kohlens. Kali wird auch ein krystallinisches blaues, aber bei der Einwirkung von Wasser sich äufserst leicht zersetzendes Product erhalten; bei diesen Versuchen kann man auch das dreifach-basische salpeters. Kupferoxyd durch ein anderes Kupferoxydsalz, kohlens. Kupferoxyd z. B., ersetzen, wenn nur das zweifach-kohlens. Alkali überschüssig angewendet wird. Bei Versuchen, Kupferlasur darzustellen durch Einwirkung von Kohlensäure unter hohem (10 bis 14 Atm. betragendem) Druck auf gewöhnliches kohlens. Kupferoxyd oder auf Malachit (für sich oder mit kohlens. Kalk gemengt), veränderten sich diese Substanzen nicht.

A. Vogel d. j. und C. Reischauer (1) haben eine Untersuchung über basisch-schwefels. Kupferoxyd veröffentlicht, deren Resultate sie in Folgendem zusammenfassen. Bei der Fällung von schwefels. Kupferoxyd mittelst

(1) N. Jahrb. Pharm. XI, 3.

Kupferverbindungen.

Ammoniak bildet sich, wenn das Fällungsmittel in unzulänglicher Menge angewendet wird, viertel-schwefels. Salz ($4CuO, SO_3$) mit 4 Aeq. Wasser. Bei dem Ueberwiegen des Ammoniaks mengt sich diesem Salze Kupferoxydhydrat bei; in einem solchen Niederschlage sondert sich indessen das viertel-schwefels. Salz bald in mikroscopischen Krystallen aus, während zugleich das Kupferoxydhydrat in Kupferoxyd übergeführt wird; auf solche Weise entstehen keine weiteren nach anderen Aequivalentverhältnissen zusammengesetzten Salze. Bei der Fällung der wässerigen Lösung von s. g. schwefels. und Kupferoxyd-Ammoniak ($2NH_3$, CuO, SO_3HO) durch starkes Verdünnen derselben mit Wasser entsteht nicht ein Niederschlag von viertel-schwefels. Salz, wie angegeben wurde, sondern der Kupferoxydgehalt in diesem Niederschlage ist ohne Vergleich überwiegend, so dafs die wechselnde Menge an Schwefelsäure nur etwa zwischen 5 und 7 pC. beträgt. Eine Bildung dieses viertel-schwefels. Salzes hat auch statt, wenn metallisches Kupfer mit einer wässerigen Lösung von schwefels. Ammoniak unter Luftzutritt in Berührung ist; diesem Salze mengen sich aber wechselnde Mengen von Kupferoxydhydrat bei in Folge eines secundären Processes, indem sich die gebildeten Krystallwarzen des Salzes in einer ammoniakalischen, dem Processe angehörenden Atmosphäre befinden.

Vogel und Reischauer theilen weiter mit (1), dafs ein basisch-salpeters. Kupferoxyd von constanter Zusammensetzung bei dem Kochen einer Mischung der Lösungen von salpeters. Kupferoxyd und salpetrigs. Kali oder der durch Einleiten von salpetrigs. Gas in aufgeschlämmtes Kupferoxydhydrat erhaltenen tiefgrünen Flüssigkeit sich

(1) N. Jahrb. Pharm. XI, 328. Vogel und Reischauer geben hier auch an, dafs das Kupferoxyd bei starkem Erhitzen schon unterhalb seines Schmelzpunktes zu Oxydul reducirt wird, von geschmolzenem Kupferoxyd unter gewöhnlichen Umständen also nicht die Rede sein kann.

Kupferverbindungen.

krystallinisch, in Form leichter schimmernder grünblauer Blättchen ausscheidet, welche die Zusammensetzung $4CuO, NO_5 + 3HO$ ergaben.

E. Schweizer (1) bemerkt bezüglich der Darstellung des als Lösungsmittel für Cellulose u. a. dienenden wässerigen Kupferoxyd-Ammoniaks (2), daſs die meisten basischen Kupferoxydsalze sowie das Kupferoxydhydrat mit wässerigem Ammoniak blaue mit diesem Lösungsvermögen begabte Flüssigkeiten liefern; namentlich aber hat dieses Vermögen eine aus basisch-kohlens. Kupferoxyd (das nach dem Fällen und Auswaschen so weit im Wasserbade getrocknet ist, daſs es sich pulvern läſst) und wässerigem Ammoniak von 0,945 spec. Gew. bereitete Lösung. Das von Peligot (3) empfohlene Verfahren zur Darstellung solcher Flüssigkeit, Ammoniak bei Luftzutritt auf Kupferspähne einwirken zu lassen, giebt nach Schweizer namentlich dann ein gutes Resultat, wenn man statt Kupferdrehspähnen Cementkupfer anwendet und das wässerige Ammoniak mit einigen Tropfen Chlorammoniumlösung versetzt. — Nach W. Knop (4) läſst sich eine sehr wirksame Flüssigkeit leicht in der Art erhalten, daſs man Kupferspähne oder aus Kupferoxyd in Aetherdampf reducirtes Kupfer mit Wasser übergieſst, dem man einige Tropfen Platinchloridlösung zusetzt, dann das mit einem dünnen Platinüberzug versehene Kupfer mit wässerigem Ammoniak übergieſst und dem Luftzutritt ausgesetzt stehen läſst.

Nach H. Hahn (5) krystallisirt das Kupferjodid-Ammoniak $CuJ, 2NH_3 + HO$ im rhombischen System; vorwaltend sind die Flächen $\infty\breve{P}\infty \,.\, \infty P \,.\, \breve{P}\infty \,.\, \frac{2}{3}\breve{P}\infty \,.\, \frac{1}{3}\bar{P}\infty \,.\, P$; Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe

(1) J. pr. Chem. LXXVI, 344; aus d. Schweiz. Zeitschr. f. Pharm., Mai 1859, 110 in Dingl. pol. J. CLII, 302; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 463. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 246; f. 1858, 199. — (3) Jahresber. f. 1858, 200. — (4) Chem. Centr. 1859, 463. — (5) Arch. Pharm. [2] XCVII, 40.

Kupferverbindungen.

$= 0{,}3362 : 1 : 1{,}462$; $\infty\breve{P}\infty : \infty P = 161^0 25'$; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 69^0 44'$.

A. Stromeyer (1) beschrieb eine als schwefligs. Kupferoxydul-Eisenoxydul-Eisenoxyd-Natron betrachtete Verbindung. Setzt man zu einer Lösung von 2 Aeq. Kupfervitriol und 4 Aeq. Eisenvitriol eine Lösung von einfach-schwefligs. Natron, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder auf zu einer dunkelpurpurrothen Flüssigkeit, und nach einigen Stunden hat sich eine Menge kleiner fast schwarzer, mit purpurbrauner Farbe durchsichtiger Krystalle abgesetzt. Diese Krystalle sind nach Stromeyer $Cu_2O, SO_2 + 2(FeO, SO_2) + Fe_2O_3, 2SO_2 + NaO, SO_2 + 16HO$, und entstehen neben 6 Aeq. NaO, SO_3 aus 2 Aeq. CuO, SO_3, 4 Aeq. FeO, SO_3 und 7 Aeq. NaO, SO_2. Setzt man der purpurrothen Flüssigkeit noch schweflige Säure zu, so färbt sie sich schwach grün, wird aber an der Luft wieder von oben herab purpurfarben und setzt dann die Krystalle ab. Diese sind schwerlöslich in Wasser (1 Th. der Krystalle braucht etwa 1000 Th. kaltes Wasser) zu braunrother Flüssigkeit, leichtlöslich ohne Ausscheidung von metallischem Kupfer und unter blauer Färbung in verdünnter Schwefelsäure (die Flüssigkeit verhält sich wie eine gemischte Lösung von Kupfer- und Eisenvitriol), löslich ohne Hinterlassung von Kupferchlorür in kalter verdünnter Salzsäure zu grüner Flüssigkeit, die mit Chlorbaryum keinen Niederschlag giebt, aber nach Zusatz von etwas Chlornatrium zum Kochen erhitzt sich entfärbt und nun Schwefelsäure enthält. Die Krystalle verlieren bei 100° 12 Aeq. Wasser unter schwarzbrauner Färbung; bei längerem Aufbewahren werden sie stark schwefelsäurehaltig.

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 237; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 488; J. pr. Chem. LXXVII, 382.

Kupferverbindungen.

R. Böttger (1) hat über die Einwirkung des Leuchtgases auf verschiedene Salzsolutionen, insbesondere auf eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, Mittheilungen gemacht. Zunächst fand er, dafs ammoniakalisches Kupferchlorür sich als absorbirendes Mittel für Kohlenoxydgas zur Bestimmung des letzteren in Leuchtgas um so weniger eigene, als diese Absorption nur sehr langsam und unvollständig vor sich gehe (2), so dafs bei dem Durchleiten eines ganz langsamen Stromes von reinem Kohlenoxydgas durch drei hintereinander aufgestellte, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllte Liebig'sche Kugelapparate keine bemerkbare Absorption eintrete. Aber bei dem Durchleiten von Leuchtgas durch solche Lösung findet durch Absorption eines Bestandtheils des Leuchtgases Bildung einer explosiven Kupferverbindung, und bei dem Durchleiten von Leuchtgas durch ammoniakalische Lösung von salpeters. Silberoxyd Bildung einer explosiven Silberverbindung statt (3). Im ersteren Falle beginnt bald die Ausscheidung einer zinnoberrothen flockigen Substanz, welche nach dem Trocknen braun mit einem Stich in's

(1) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1857-1858, 37; Ann. Ch. Pharm. CIX, 351; J. pr. Chem. LXXVI, 224; Dingl. pol. J. CLII, 22; N. Jahrb. Pharm. XI, 191; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 311; Chem. Gaz. 1859, 261; Instit. 1859, 212; N. Arch. ph. nat. V, 177; Rép. chim. pure I, 412. — (2) Ueber die Absorbirbarkeit des Kohlenoxydes durch Kupferchlorürlösungen vgl. Jahresber. f. 1850, 258, über die Verbindung beider Substanzen Jahresber. f. 1856, 402. Die vollständige Absorbirbarkeit des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür war durch Bunsen (Gasometrische Methoden, 100 f.) und durch Verver (L'éclairage au gaz à l'eau de Narbonne et l'éclairage au gaz Leprince [vgl. Jahresber. f. 1858, 668], 34) bestätigt worden. Leblanc (Rép. chim. pure I, 418) hebt noch einmal hervor, dafs bei dem Schütteln allerdings die Absorption vor sich geht. — (3) Ueber solche, mit gasförmigen Zersetzungsproducten des Alkohols dargestellte explosive Kupfer- und Silberverbindungen vgl. Jahresber. f. 1858, 394, und über eine explosive Silberverbindung einer im Leuchtgas enthaltenen Substanz daselbst 208.

Kupferverbindungen.

Violette ist; staubtrocken zwischen Papier auf dem Ambos geschlagen explodirt diese Substanz unter Funkensprühen und zischendem Geräusch und mit Hinterlassung eines sammetschwarzen sehr voluminösen, aus fein zertheilter Kohle und metallischem Kupfer bestehenden Pulvers, und ein gleicher Rückstand bleibt bei der durch Erhitzen auf 120 bis 150° eingeleiteten Verpuffung. Im feuchten Zustande löst sich diese explosive Kupferverbindung in sehr verdünnter Salzsäure bei dem Schütteln ohne Gasentwickelung zu grünlichgelber Flüssigkeit, welche bei unvollständiger Neutralisation mit Aetzkali jene Verbindung wieder mit den früheren Eigenschaften ausscheidet; Salzsäure von 1,1 spec. Gew. bewirkt in der Kälte noch Lösung unter nur sehr geringer Gasentwickelung, aber bei dem Erhitzen dieser Lösung erfolgt tumultuarische Entwickelung eines mit gelblichweifser Flamme und unter Rufsabsonderung brennbaren Gases, während die rückständige Flüssigkeit nur noch Kupferchlorür gelöst enthält. Die explosive Kupferverbindung wird durch Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure, Kali-, Natron- und Ammoniaklösung selbst in der Wärme nicht angegriffen, aber von einer concentrirten Cyankaliumlösung schon bei mittlerer Temperatur unter Kohlenwasserstoffgasentwickelung zu einer ungefärbten, beim Abdampfen Krystalle von Kaliumkupfercyanür gebenden Flüssigkeit gelöst. Die staubtrockene Kupferverbindung wird in Chlorgas sofort unter Lichtentwickelung, schwacher Detonation, Bildung von Chlorkupfer und Salzsäure und Abscheidung von fein zertheilter Kohle zersetzt; auch in Bromdampf und in dem Gemenge mit fein gepulvertem Jod (1) findet

(1) Dieses Gemenge aus etwa gleichen Raumtheilen der Kupferverbindung und Jod ist unter Vermeidung jeder Friction herzustellen; es entzündet sich unter zischendem Geräusch nach wenig Augenblicken. Entzündet sich die längere Zeit über Schwefelsäure getrocknete Kupferverbindung nach dem Mengen mit Jod nicht mehr von selbst, so kann man ihr diese Eigenschaft durch Digeriren mit wässerigem Ammoniak, Auswaschen mit Alkohol und Trocknen in Wasserstoffgas wiedergeben.

Kupferverbindungen.

Entzündung unter Ausscheidung fein zertheilter Kohle statt. Das Gemenge der Kupferverbindung mit chlorigs. Bleioxyd nach gleichen Raumtheilen explodirt schon bei schwacher Friction. Böttger betrachtet diese explosive Substanz als eine Kupfer-Kohlenwasserstoff-Verbindung, die etwa dem Wasserstoffkupfer vergleichbar sei. Versuche zur Ermittelung, welcher Kohlenwasserstoff hier mit dem Kupfer zusammentritt, waren erfolglos. Sumpfgas C_2H_4, Aethylen C_4H_4, das höhere Kohlenwasserstoffe C_nH_n einschliefsende, bei Destillation von wasserfreiem essigs. Natron mit Natron-Kalk entstehende Gasgemenge waren ohne Einwirkung auf ammoniakalische Kupferchlorürlösung; ebenso Benzol und Naphtalin bei dem Schütteln mit derselben. Die explosive Kupferverbindung scheint wenig beständig zu sein; sie bildet sich nicht bei dem Durchleiten von Leuchtgas durch eine salzs. Kupferchlorürlösung, wohl aber bei dem Durchleiten desselben durch ammoniakalische Lösungen von unterschwefligs. Kupferoxydul-Natron oder schwefligs. Kupferoxyduloxyd; am reinsten und beständigsten scheint sie sich auszuscheiden bei dem Durchleiten von Leuchtgas durch eine ammoniakalische Kupferoxydullösung (1). — Leitet man Leuchtgas anhaltend durch eine ammoniakalische Lösung von salpeters. Silberoxyd, so scheidet sich ein schwärzlich-grauer, zuletzt schwarzer flockiger Körper aus, welcher auf Eisen geschlagen oder bei dem Erhitzen viel heftiger als die Kupferverbindung explodirt und hierbei fein zertheilte Kohle und Silber hinterläfst, auch in Chlorgas und bei dem Mengen mit Jod sofort heftig detonirt, besonders stark bei dem Reiben seines Gemenges mit chlorigs. Bleioxyd. Diese Silberverbindung wird durch Salpetersäure von 1,3

(1) Dargestellt durch Schütteln von starker Ammoniakflüssigkeit mit Kupferasche (einem Gemenge von metallischem Kupfer, Oxyd und Oxydul) in verschlossenem Gefäfse.

Kupferverbindungen. spec. Gew. nicht merklich verändert; sie bildet sich nicht bei dem Durchleiten von Leuchtgas durch ammoniakalische Chlorsilberlösung, entsteht aber aus der eben beschriebenen, noch feuchten Kupferverbindung durch Uebergiefsen derselben mit wässerigem salpeters. Silberoxyd. Böttger betrachtet diese Verbindung als verschieden von dem durch Vogel und Reischauer (1) bei dem Einleiten von Leuchtgas in wässeriges salpeters. Silberoxyd erhaltenen, mehr grauweifs aussehenden, krystallinichen Niederschlag, welcher gleichfalls nicht nur bei dem Erhitzen sondern nach Böttger auch in Chlorgas explodirt. — Auch bei dem Durchleiten von mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenem (ammoniakfreiem) Leuchtgas durch Goldchloridlösung scheidet sich ein bräunlicher, ausgewaschen und getrocknet beim Erhitzen heftig explodirender Niederschlag aus.

Böttger's Abhandlung veranlafste J. Torrey (2) zu der Mittheilung, dafs in kupfernen Gasleitungsröhren (3) in New-York 1839 sich eine dunkelbraune schuppige, nach vorsichtigem Pulvern röthliche Substanz abgesetzt hatte, welche auf dem Ambos geschlagen unter Funkensprühen, auch bei dem Reiben mit Eisen und bei dem Erhitzen auf etwa 200° heftig explodirte, unter Hinterlassung eines voluminösen, aus fein zertheilter Kohle und Kupfer bestehenden pulverigen Rückstands. Es wird weiter mitgetheilt, dafs auch Chilton damals diese Substanz untersucht und als krokons. Kupfer betrachtet habe; Torrey betrachtet sie, wie Böttger, als eine Verbindung von Kupfer mit einem Kohlenwasserstoff.

(1) Jahresber. f. 1858, 208. — (2) Aus d. Amer. Gas Lichtn. Journ., Oct. 1859 in Rép. chim. appliquée I, 493. — (3) In eisernen Gasleitungsröhren in Boston beobachtete F. Storer (Rép. chim. appliquée I, 495) eine gelblichbraune schuppige Ausscheidung, die grofsentheils aus mikroscopischen rhombischen Schwefelkrystallen, dann aus Eisenoxyd, Schwefelcyanammonium, etwas Schwefeleisen und organischer Substanz bestand.

Quecksilber-Verbindungen.

A. Vogel d. j. (1) bemerkt bezüglich der Reduction der Quecksilbersalze durch metallisches Kupfer, daſs Kupferbleche, die nicht allzustark durch Eintauchen in eine sehr verdünnte Quecksilberchloridlösung verquickt sind, beim Liegen an der Luft bald, in 12 Stunden, den metallischen Ueberzug verlieren; Vogel läſst es unentschieden, ob in Folge eines Verdunstens des Quecksilbers oder eines tieferen Eindringens desselben in das Kupfer (2). Die wieder kupferroth gewordene Metallfläche färbt sich dann, wo sie der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird, gelb, violett und endlich schwarz; der so entstehende Ueberzug löst sich in concentrirter Essigsäure.

H. Rose (3) hat darauf aufmerksam gemacht, daſs die reducirende Wirkung von ameisens. Alkali auf Quecksilberchlorid (4) aufgehoben wird durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoff, Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium, und selbst durch einen Zusatz von Essigsäure zum Quecksilberchlorid theilweise verhindert werden kann.

H. Rose (5) hat ferner Untersuchungen über die Fällung einiger Oxyde durch Quecksilberoxyd veröffentlicht. Er erinnert, daſs die den basischen Oxyden entsprechenden Chlormetalle sich im Allgemeinen den Sauerstoffsalzen so ähnlich verhalten, daſs man ihre Auflösungen in Wasser

(1) Aus N. Repert. Pharm. VII, 481 in Dingl. pol. J. CLI, 157. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 376 f. — (3) Pogg. Ann. CVI, 500; J. pr. Chem. LXXVII, 503. — (4) Bekanntlich reducirt ameisens. Alkali bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwas erhöhter Temperatur rasch und vollständig das Quecksilberchlorid zu Chlorür, im Ueberschuſs angewendet und bei längerem Kochen selbst, aber langsam und schwierig, zu Metall. Bonsdorff (Pogg. Ann. XXXIII, 73) hatte auf die Reducirbarkeit des Quecksilberchlorids zu Chlorür und die Unveränderlichkeit des Kupferoxyds bei Einwirkung von ameisens. Alkali eine Trennung des Quecksilberoxyds vom Kupferoxyd gegründet, welches Verfahren unter den oben von Rose hervorgehobenen Umständen ungenaue Resultate geben kann. — (5) Pogg. Ann. CVII, 298; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 817; Rép. chim. pure I, 491.

Quecksilberverbindungen.

wie Auflösungen von Sauerstoffsalzen betrachten kann; dafs aber die Chlorverbindungen der s. g. edlen Metalle hiervon eine Ausnahme machen, deren Verwandtschaft zum Chlor gröfser ist als die zum Sauerstoff. Er betrachtet unter allen Basen RO das Quecksilberoxyd als mit den schwächsten basischen Eigenschaften begabt, sofern es fast die einzige unter diesen Basen ist, welche durch Wasser aus ihren Verbindungen mit Sauerstoffsäuren nicht blofs als basisches Salz, sondern auch, wie aus dem salpeters. Quecksilberoxyd, als reines Oxyd ausgeschieden werden kann. Aus der Lösung des Quecksilberchlorids hingegen wird Quecksilberoxyd erst durch starke Basen gefällt; entsprechend kann das Quecksilberoxyd, seiner schwach basischen Eigenschaften ungeachtet, stark basische Oxyde aus ihren Lösungen in Salzsäure, nicht aber aus denen in Sauerstoffsäuren, fällen. Fällbar aus der salzs. Lösung sind alle diejenigen Oxyde, welche aus einer Quecksilberchloridlösung weder Quecksilberoxyd noch rothbraunes Oxychlorid niederschlagen; nicht fällbar aber diejenigen Oxyde, welche aus Quecksilberchloridlösung Oxyd niederschlagen. Nicht durch Quecksilberoxyd gefällt werden aus ihrer salzs. Lösung die alkalischen Erden. Gefällt wird aus (der Lösung von) Manganchlorür das Mangan mit der Zeit vollständig als Oxydul (schwefels. Manganoxydul wird nicht zersetzt), aus Chlorblei Bleioxyd, aus Chlorzink rothbraunes Zinkoxychlorid (schwefels. und essigs. Zinkoxyd werden nicht verändert), aus Chlornickel das Nickel vollständig und aus Chlorkobalt das Kobalt gröfstentheils als Oxydul (die schwefels. Salze von Nickel- und Kobaltoxydul werden nicht verändert), aus Eisenchlorür Eisenoxydul (das Quecksilberoxyd färbt sich sogleich schwarz, mit der Zeit aber wieder roth; die Flüssigkeit enthält Quecksilberchlorid, wenn es an Quecksilberoxyd fehlte um unlösliches Oxychlorid zu bilden; der ungelöste Rückstand besteht aus Quecksilberchlorür und einem basischen Eisenchlorid, entstanden durch Umsetzung von

Quecksilberverbindungen.

$2HgO + 2FeCl$ zu $Hg_2Cl + Fe_2O_2Cl$), aus Eisenchlorid durch überschüssiges Quecksilberoxyd, unter Bildung eines unlöslichen Quecksilberoxychlorids, alles Eisen als Oxyd (schwefels. Eisenoxyd-Ammoniak wird nicht verändert), aus Kupferchlorid alles Kupfer als Oxyd (schwefels. Kupferoxyd wird durch Quecksilberoxyd erst nach sehr langer Zeit verändert, und das Quecksilberoxyd wird dann zu einem festen, aus basisch-schwefels. Quecksilberoxyd und basisch-schwefels. Kupferoxyd bestehenden Klumpen).

Nach F. Field (1) wird bei dem Kochen von Zinnober und Antimonsäure mit Salzsäure der erstere rasch zersetzt; es entsteht unter Abscheidung von wenig Schwefel und Entwickelung von etwas Schwefelwasserstoff eine klare Lösung, während gleichzeitig die Antimonsäure reducirt wird (eine Lösung von Dreifach-Chlorantimon in starker Salzsäure wirkt auf Schwefelquecksilber nicht ein). Auch bei dem Kochen von Schwefelquecksilber mit Arsensäure und Salzsäure tritt sehr bald Zersetzung des ersteren, unter Abscheidung von Schwefel und Lösung von Quecksilberchlorid, ein (Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure liefs sich hierbei nicht nachweisen). Wird Eisenchlorid, das überschüssige Salzsäure enthält, mit Schwefelquecksilber stundenlang gekocht, so wird es, unter gleichzeitiger Ausscheidung von viel Schwefel, reducirt. Auch Kupferchlorid wird unter denselben Umständen zersetzt; Schwefel scheidet sich aus und die Flüssigkeit enthält Kupferchlorür. Bei dem Kochen von Manganhyperoxyd, Salzsäure und Schwefelquecksilber wird letzteres sofort, unter Ausscheidung von Schwefel und ohne Chlorentwickelung (wenn hinlänglich viel Schwefelquecksilber vorhanden ist; $MnO_2 + 2HCl + HgS = MnCl + HgCl + S + 2HO$) zersetzt. Chromchlorid und Uranchlorid bewirken

(1) Chem. Soc. Qu. J. XII, 158.

Quecksilberverbindungen.

in der Lösung in starker Salzsäure keine Einwirkung auf Schwefelquecksilber.

H. Schiff (1) theilt mit, daſs, Reynoso's Angabe (2) entgegen, Wasser auch aus 15 Monate lang aufbewahrter weingeistiger Lösung von Quecksilberjodid dieses noch in der gelben Modification ausscheidet. Während derselben Zeit erhielten sich in jener Lösung ausgeschiedene gelbe Krystalle theilweise ohne Umwandlung in die rothe Modification. Schiff hebt noch hervor, daſs eine weingeistige Lösung von Quecksilberjodid bei Wasserzusatz zuerst ganz milchig wird und erst nach einigen Stunden glänzende gelbe rhombische Tafeln ausscheidet; letztere zeigen unter dem Polarisations-Mikroscop schöne Spectra (die rothen Krystalle lassen Nichts Derartiges wahrnehmen) und ergaben bei mikrogoniometrischer Messung die Winkel 114°30′ und 65°30′ (Mitscherlich hatte 114° und 66° gefunden).

Handl (3) beobachtete an fast mikroscopisch kleinen Nadeln oder Körnern von Quecksilberbromid die rhombische Form $\infty P \,.\, 0P$ (parallel der letzteren Fläche findet Spaltbarkeit statt) und die Winkel des Prisma's = 68°34′ und 111°26′; die Krystalle sind isomorph mit den durch Sublimation erhaltenen Krystallen des Quecksilberchlorids.

Die Verbindung von Quecksilberchlorid mit zweifach-chroms. Kali, $KO, 2CrO_3 + HgCl$, krystallisirt nach H. Hahn (4) in der rhombischen Combination $\infty P \,.\, P \,.\, 0P$, mit dem Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,71608 : 1 : 0,87407 und den Neigungen P : P = 94°50′ u. 122°2′ in den Endkanten, 112°40′ in den Seitenkanten, $\infty P : \infty P$ = 71°13′ u. 108°47′.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 371; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 192. — (2) Jahresber. f. 1854, 365. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 386. — (4) Arch. Pharm. [2] XCIX, 147.

Silber.

Malaguti (1) hat an die Bestätigung der von ihm in Gemeinschaft mit **Durocher** und **Sarzeaud** (2) gemachten Angabe über den Silbergehalt des Meerwassers durch **Field** u. a. (3) erinnert, **Chevreul** (4) an frühere Aeufserungen **Proust's** (5) bezüglich desselben Gegenstandes.

Bei Versuchen über die Darstellung metallischen Silbers aus Chlorsilber auf nassem Wege, welche **Bolley** (6) mittheilt, ergab sich, dafs auch bei längerem Kochen des aus 3 Th. gemünztem Silber dargestellten Chlorsilbers mit 6 Th. Natronlauge von 1,25 spec. Gew., 1 Th. Glycerin (7) oder Honig und 4 Th. Wasser etwas Chlorsilber unzersetzt blieb, das nach dem Auflösen des ausgewaschenen Silbers in verdünnter reiner Salpetersäure zurückblieb. **Bolley** empfiehlt zur vollständigen Reduction von Chlorsilber, dieses gut auszuwaschen, scharf zu trocknen und in einem Porcellantiegel zu schmelzen, und es dann mittelst einer **Bunsen**'schen (aus 2 Elementen zusammengesetzten) oder **Grove**'schen galvanischen Batterie in der Art zu zersetzen, dafs ein an den negativen Pol befestigter Platindraht das Chlorsilber in dem Porcellantiegel berührt, ein anderer an den positiven Pol befestigter Platindraht in verdünnte Schwefelsäure, die den Tiegel fast füllt, eintaucht. — R. **Kiessling** (8) fand, dafs zur Reduction von 1 Th. Chlorsilber 1 Th. Kalihydrat und 2 Th. Krümelzucker anzuwenden sind, und zweckmäfsig 8 Th. Wasser genommen werden, von welchem man das während des 1/2 Stunde lang zu unterhaltenden Siedens Verdam-

(1) Compt. rend. XLIX, 463. — (2) Jahresber. f. 1849, 612; f. 1850, 634. — (3) Jahresber. f. 1857, 251 f. — (4) Compt. rend. XLIX, 463; vgl. **Malaguti** daselbst 536. — (5) Journ. de Physique, 1787 u. 1799. — (6) Aus d. Schweizer. polytechn. Zeitschr. 1858, III, 128 in Dingl. pol. J. CLI, 46. — (7) Dieses war in dem Entwurf zu einer schweizerischen Pharmacopöe vorgeschlagen. — (8) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 208.

pfende zeitweise ersetzt; etwa 1 pC. des Chlorsilbers bleibt indessen auch hierbei unzersetzt, und zwar geht bei dem Lösen des Silbers in Salpetersäure diese Menge Chlorsilber mit in Lösung und scheidet sich erst nach starkem Verdünnen derselben ab.

Silberverbindungen.

Zu den früheren Untersuchungen über Verbindungen aus salpeters. Silberoxyd und Jodsilber, welche sich im vorhergehenden Jahresberichte, S. 207 zusammengestellt finden, sind noch Mittheilungen von H. Risse (1) gekommen, welche die Existenz einer Verbindung AgJ + 2(AgO, NO_5) bestätigen. Bei dem Kochen einer heifsen concentrirten Lösung von salpeters. Silberoxyd mit überschüssigem Jodsilber löst sich letzteres in reichlicher Menge und es scheidet sich ein je nach der Menge des Jodsilbers hell- bis braungelber ölartiger Körper aus; die überstehende klare Flüssigkeit giebt bei dem Erkalten farblose Prismen oder concentrisch gruppirte flache Aggregate der Verbindung AgJ + 2(AgO, NO_5). Letztere Verbindung erhält man noch leichter und reichlicher durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. AgO, NO_5 mit $^1/_2$ Aeq. AgJ (die Masse schmilzt leicht zu einer klaren hellgelben durchsichtigen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit), Behandeln der resultirenden Masse mit wenig siedendem Wasser und Erkaltenlassen der von dem eine untere Schichte bildenden öligen Körper. Die Krystalle AgJ + 2(AgO, NO_5) schwärzen sich am Lichte ziemlich rasch, schmelzen bei 105°, erstarren erst bei 98° oder selbst darunter, lösen sich in wenig siedendem Wasser, werden durch viel Wasser und Alkohol zersetzt. Der erwähnte ölartige Körper ist je nach der Menge des angewendeten Jodsilbers verschieden zusammengesetzt (2);

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 39; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 507; Chem. Centr. 1859, 711. — (2) Hofmann (Pharm. J. Trans. [2] I, 29) theilt mit, dafs bei Behandlung eines Gemenges von Silberoxyd und Jodsilber mit Salpetersäure eine untere ölige Schichte entsteht,

durch fortgesetztes Kochen mit wässerigem salpeters. Silberoxyd, so lange noch Jodsilber ausgezogen wird, wird auch er zu $AgJ + 2(AgO, NO_5)$. Den von Schnaufs und Kremer beschriebenen Körper $AgJ + AgO, NO_5$ konnte Risse durch Lösen von Jodsilber in wässerigem salpeters. Silberoxyd als constante Verbindung nicht erhalten, und er hält ihn für eine blofse Auflösung von Jodsilber in der oben beschriebenen Verbindung. — Frisch gefälltes Bromsilber löst sich schwierig in heifser sehr concentrirter Lösung von salpeters. Silberoxyd, und aus dieser Lösung scheiden sich (um Beimengung von salpeters. Silberoxyd zu vermeiden, vor dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit von dieser zu trennende) feine harte farblose seideglänzende Prismen einer Verbindung $AgBr + AgO, NO_5$ aus, welche bei 175° zu einer krystallinisch erstarrenden Masse schmelzen, am Lichte sich ziemlich rasch schwärzen, von Wasser und Alkohol sogleich unter Ausscheidung von Pseudomorphosen von Bromsilber zersetzt werden. — Chlorsilber löst sich noch schwieriger in einer siedenden gesättigten Lösung von salpeters. Silberoxyd; die nach längerem Kochen vom Ungelösten getrennte Flüssigkeit scheidet zuweilen noch warm feine prismatische Krystalle aus, die nicht rein zu erhalten waren, da bei der geringsten Erschütterung die ganze Flüssigkeit zu einem feinen Krystallbrei erstarrt; dieser ergab zwischen Fliefspapier ausgeprefst farblose, unter

Silberverbindungen.

die beim Erkalten erstarrt, durch Wasser zu salpeters. Silberoxyd und Jodsilber zersetzt wird, und deren Zusammensetzung innerhalb der Grenzen $AgJ, 3(AgO, NO_5)$ und $3AgJ, 2(AgO, NO_5)$ schwankt. Durch längeres Sieden läfst sich der Gehalt an Jodsilber noch vergröfsern, aber die Verbindung schmilzt dann nicht mehr in siedender concentrirter Salpetersäure. Die Bemerkungen von F. M. Lyte (aus d. Journ. of the Photographic Soc. in Pharm. J. Trans. [2] I, 29) bezüglich der Verbindbarkeit von Jodsilber mit salpeters. Silberoxyd betreffen wesentlich, was daraus für photographische Processe hervorgeht.

Silberverbindungen.

dem Mikroscop homogen erscheinende, bei 186° schmelzende, gegen das Licht ziemlich indifferente Krystalle, die sich in wenig kochendem Wasser lösen, durch viel Wasser zersetzt werden, und 4,5 bis 4,8 pC. Chlorsilber ergaben.

J. L. Smith (1) empfiehlt, dem Höllenstein durch Zusammenschmelzen mit 5 pC. Chlorsilber gröfsere Festigkeit und verminderte Löslichkeit zu geben.

Nach H. Rose (2) krystallisirt das salpeters. Kali, wie das salpeters. Natron (3), mit salpeters. Silberoxyd zusammen. Aus einer hinreichend viel salpeters. Silberoxyd enthaltenden Lösung beider Salze erhielt er Krystalle von der Form des salpeters. Kali's, die auf 1 Aeq. AgO, NO_5 3 Aeq. KO, NO_5 enthielten. Es gelang nicht, neutrales salpeters. Quecksilberoxydul mit salpeters. Silberoxyd oder mit salpeters. Natron zu verbinden. Aus einer Lösung, welche aufser salpeters. Natron und salpeters. Silberoxyd auch salpeters. Quecksilberoxydul enthielt, krystallisirten gröfsere, beide erstere Salze enthaltende Rhomboëder, als ohne den Zusatz des dritten Salzes; solche Rhomboëder enthielten auf 1 Aeq. AgO, NO_5 10 Aeq. NaO, NO_5.

Platinmetalle im Allgemeinen.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (4) haben umfassende Untersuchungen über das Platin und die es begleitenden Metalle veröffentlicht.

(1) Aus d. Amer. Journ. of Pharm. 1859, XXXI, 238 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 92. — (2) Pogg. Ann. CVI, 320. — (3) Jahresber. f. 1857, 255. — (4) Ann. ch. phys. [3] LVI, 385; Ann. min. [5] XVI, 1; Dingl. pol. J. CLIV, 130, 199, 287, 383; im Ausz. Rép. chim. appliquée I, 435; Rép. chim. pure I, 325, 537; Ann. Ch. Pharm. CXIV, 78; Pharm. J. Trans. [2] I, 414, 470. Eine vorläufige Anzeige der Resultate ihrer Versuche bezüglich der Eigenschaften einiger Platinmetalle machten Deville und Debray schon früher (vgl. Jahresber. f. 1857, 259 f., wo irrig Deville und Caron statt Deville und Debray gesetzt ist); eine weitere vorläufige Anzeige bezüglich der Bearbeitung von Platinerzen findet sich Compt. rend. XLVIII, 731; Instit. 1859, 118; J. pharm. [3] XXXV, 336; Ann. Ch. Pharm. CXI, 209; Dingl. pol. J. CLIII, 38; Pogg. Ann. CVII, 214; Chem. Centr. 1859, 668.

In dem ersten Abschnitte ihrer Abhandlung besprechen Deville und Debray einige Eigenschaften der s. g. Platinmetalle. Zunächst erinnern sie an die dieser Gruppe von Metallen gemeinsamen Eigenschaften : das Zusammenvorkommen dieser Metalle, die Affinität derselben zu dem Chlor und anderen salzbildenden Elementen, die Bildung von Doppelsalzen aus den Chloriden dieser Metalle mit Chlorammonium, die Leichtigkeit mit welcher diese Metalle die s. g. katalytischen Erscheinungen einleiten, u. a. Dann erörtern sie, wie diese Metalle auch wieder unter einander Verschiedenheiten zeigen, das Osmium sich seinem ganzen Verhalten nach zu den Metalloïden stellt, das Ruthenium nach seinen chemischen Eigenschaften und der Krystallform seines Oxydes dem Zinn verglichen werden kann, das Palladium in manchen Beziehungen dem Silber ähnelt, das Rhodium keinem anderen Metalle vergleichbar ist, das Platin viele Analogieen mit dem Golde zeigt, das Iridium nach seinem Widerstandsvermögen gegen chemische Agentien als das edelste der Metalle betrachtet werden könnte. Deville und Debray heben weiter hervor, welche Unvollständigkeiten die über diese Metalle bisher gewonnene Erkenntnifs noch bot, und sie gehen dann über zur Darlegung der von ihnen bezüglich der einzelnen Platinmetalle erhaltenen Resultate. Platinmetalle im Allgemeinen.

Das *Osmium* erhielten sie mit wesentlich anderen Eigenschaften, als früher für dieses Metall angegeben waren, in folgender Weise. Osmium-Iridium wird möglichst fein zertheilt mit der $5^1/_2$fachen Menge Baryumhyperoxyd innigst gemengt, das Gemenge in einem gut verschlossenen irdenen Tiegel während 1 bis 2 Stunden auf Silberschmelzhitze erhitzt, die resultirende schwarze Masse gröblich zertheilt in einer Glasretorte mit etwas Wasser und dann mit einer Mischung von 8 Th. Salzsäure und 1 Th. gewöhnlicher Salpetersäure übergossen, umgeschüttelt und destillirt so lange in die (mit gröfster Sorgfalt abzukühlende) wohl angepafste Retorte osmiumsaure

Platinmetalle im Allgemeinen.

Dämpfe übergehen, die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit noch einmal (mit gleicher Vorsicht) destillirt und nun das Uebergehende in vorgeschlagener verdünnter Ammoniakflüssigkeit aufgefangen, das so erhaltene osmiums. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff übersättigt, die das Schwefelosmium enthaltende Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden erhitzt, und filtrirt. Das getrocknete Schwefelosmium (bei dem Trocknen bei allzu hoch gesteigerter Temperatur könnte dasselbe verbrennen) wird in einen innen glatten, aus Gaskohle gefertigten und mittelst eines eingeriebenen Deckels wohl verschliefsbaren Tiegel gebracht und in diesem, den man so in einen bedeckten irdenen Tiegel setzt dafs der Zwischenraum mit Sand ausgefüllt ist, während 4 bis 5 Stunden auf Nickelschmelzhitze erhitzt. Es bleibt reducirtes Osmium in leicht zertheilbaren Stückchen, von heller bläulicher Farbe als die des Zinks. In noch dichterem Zustand erhält man das Osmium durch Erhitzen desselben auf Rhodiumschmelzhitze; sein spec. Gew. ist dann = 21,3 bis 21,4. Solches Osmium ist geruchlos und läfst sich bis zur Schmelzhitze des Zinks erhitzen ohne osmiums. Dämpfe auszustofsen; aber in noch höherer Temperatur verbrennt es. Wird Osmium mit dem 7- bis 8fachen Gewicht Zinn in einem Kohletiegel zum lebhaften Rothglühen erhitzt, so löst es sich darin und scheidet sich bei langsamem Erkalten der Masse krystallinisch aus; nach Beseitigung des Zinns mittelst Salzsäure bleibt das Osmium zinnfrei als ein krystallinisches Pulver von grofser Härte. Schmilzt man in gleicher Weise Osmium mit Zink zusammen und behandelt die entstehende Legirung mit Salzsäure, so bleibt auch die ganze Menge des Osmiums ungelöst, aber nun als amorphes, leicht entzündliches Pulver; verflüchtigt man hingegen das Zink aus dieser Legirung durch starkes Erhitzen und erhitzt dann noch den Rückstand in einem Kohletiegel vor einem Knallgasgebläse, welches Rhodium zum Schmelzen bringen kann, so erhält man metallisch glänzendes bläuliches, das

Glas ritzendes Osmium, welches jedoch nicht zusammengeflossen sondern von Höhlungen durchzogen ist; das spec. Gew. solchen Osmiums ist = 21,4. Aber bei einer noch höheren Temperatur, wie sie ein noch wirksameres Knallgasgebläse (1) hervorbringt und bei welcher Ruthenium und Iridium schmelzen und Platin verdampft, verflüchtigt sich auch das Osmium, ohne dafs indessen Etwas auf ein Schmelzen desselben hinwiese (der Osmiumdampf ist entzündlich und Osmiumsäure bildet sich, deren Dampf auf die Augen in furchtbarer Weise einwirkt, so dafs der Versuch gröfste Vorsicht erheischt). — Die Darstellung der Osmiumsäure aus osmiumhaltigen Platinrückständen (welche verschiedene Osmiumverbindungen enthalten können) nach Fremy's Verfahren (2) gelingt bald gut, bald weniger genügend. Im letzteren Falle empfiehlt sich das Verfahren, die osmiumhaltige Substanz mit dem 8- bis 10fachen Gewichte an Zink während mehrerer Stunden zum Rothglühen zu erhitzen, nach vollendeter Lösung des Osmiums in dem Zink die Legirung mit Salzsäure zu behandeln, und das dabei zurückbleibende, aus fein zertheiltem Osmium und einer Legirung von Iridium mit Zink bestehende Pulver (welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Osmiumsäure bildet und gegen 400° hin sich unter Bildung von Osmiumsäure und Zinkoxyd entzündet) nach vorherigem Erhitzen zum Rothglühen (um seine Verbrennlichkeit zu vermindern) in der von Fremy vorgeschlagenen Weise zu rösten. Die bei Versuchen zur Bestimmung der Dampfdichte der Osmiumsäure erhaltenen Resultate wurden schon früher (3) mitgetheilt. Platinmetalle im Allgemeinen.

Das *Ruthenium* ist nach dem Osmium das strengflüssigste Metall; es gelingt nur, kleine Quantitäten desselben

(1) Ueber die von Deville und Debray angewendeten Hülfsmittel, hohe Temperaturen hervorzubringen, vgl. S. 254 f. — (2) Jahresber. f. 1854, 367. — (3) Jahresber. f. 1857, 260.

Platinmetalle im Allgemeinen.

in der heifsesten Stelle der Flamme eines Knallgas-Gebläses zum Schmelzen zu bringen. Bei dem Schmelzen des Rutheniums verflüchtigt sich etwas Rutheniumoxyd, welches einen an den der Osmiumsäure erinnernden Geruch hervorbringt und sich zu einem braunen Beschlage verdichtet. Das spec. Gew. des geschmolzenen reinsten Rutheniums wurde = 11 bis 11,4 gefunden. Zur Darstellung dieses Metalls schmilzt man blätterige Platinrückstände (die hauptsächlich Osmium, Iridium und Ruthenium enthalten) mit dem 4- bis 5fachen Gewicht an Zink in einem in der angegebenen Weise geschützten Kohletiegel während einer Stunde bei Rothglühhitze zusammen, erhitzt dann noch während zwei Stunden zum Hellrothglühen bis kein Zinkdampf mehr in der Flamme bemerkbar ist, pulvert die in dem Kohletiegel rückständige poröse und leicht zerreibliche Masse auf das Feinste, beseitigt eine kleine Menge von unangegriffen gebliebenen Blättchen mittelst Durchbeuteln des Pulvers durch Seide, mengt auf das Innigste 1 Th. des Pulvers mit 3 Th. Baryumhyperoxyd und 1 Th. salpeters. Baryt, erhitzt dieses Gemenge in einem irdenen Tiegel während einer Stunde zum Rothglühen, pulvert die resultirende schwarze zerreibliche Masse sorgfältigst und schüttet sie portionenweise in ein verschliefsbares, verdünnte Salzsäure (20 Th. Wasser und 10 Th. gewöhnliche Salzsäure) enthaltendes und in kaltem Wasser stehendes Glasgefäfs, setzt nach beendigter Reaction (die Operation mufs zur Beseitigung kleiner mit den sich entwickelnden Gasen entweichender Mengen Osmiumsäure unter einem gut ziehenden Schornstein vorgenommen werden) 1 Th. Salpetersäure und dann 2 Th. gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure zu, verschliefst das Glasgefäfs mittelst eines eingeriebenen Stöpsels, schüttelt es stark und läfst den schwefels. Baryt sich absetzen, decantirt die Flüssigkeit und wascht den Niederschlag durch Decantiren aus, destillirt von den vereinigten Flüssigkeiten $^1/_4$ ihres Volumes ab (dieses Destillat ist stark osmiumhaltig und wird so-

gleich mittelst Ammoniak und Schwefelammonium gefällt), dampft die in der Retorte rückständige rothe Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein, setzt dann 2 bis 3 Th. festes Chlorammonium und einige Cubikcentimeter Salpetersäure hinzu, und dampft bei einer 100° nicht viel übersteigenden Temperatur zur Trockne ein; der schwärzlich-violette krystallinische Rückstand wird mit wenig Wasser, das zur Hälfte mit Chlorammonium gesättigt ist, ausgewaschen bis die Waschflüssigkeit ungefärbt abläuft, und der schwarze Rückstand (rutheniumhaltiges Ammoniumiridiumchlorid) wird in einem Porcellantiegel langsam erhitzt bis er zu einer rothen Masse geworden ist (zweckmäfsig stellt man den Porcellantiegel in einen irdenen Tiegel und bringt in den Zwischenraum zwischen beiden einige Kohlenstücke); das so erhaltene Gemenge von Iridium mit Ruthenium wird mit dem 2fachen Gewichte salpeters. Kali und dem 1fachen Gewicht Kalihydrat im Silbertiegel während 1 bis 1½ Stunden zum Dunkelrothglühen erhitzt, die Masse mit Wasser behandelt und die sich bildende orangegelbe Lösung von ruthens. Kali durch einen mit einem Amianthpfropfen versehenen Trichter filtrirt; dann behandelt man diese Lösung mit Kohlensäure oder Salpetersäure, bis einige Blasen Kohlensäure, salpetrige Säure oder Stickoxyd entweichen und die gelbe Färbung vollständig verschwunden ist (die Flüssigkeit darf nicht den Geruch nach Osmiumsäure ausstofsen), glüht den entstandenen Niederschlag (Rutheniumoxyd, das mit etwas Kieselsäure verunreinigt ist) stark in einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel (1) und schmilzt es mit grofser Vorsicht vor dem Knallgas-Gebläse (man legt das Ruthenium in die Höhlung eines Stückes Kalk; enthält es noch Osmium, Chrom oder

Platinmetalle im Allgemeinen.

(1) Enthält das Ruthenium Chromoxyd beigemengt, so wird dieses in dem Kohletiegel zu glänzendem, gut krystallisirtem, Kohlenstoffchrom.

Platinmetalle im Allgemeinen.

Kieselsäure, so verflüchtigen sich diese Verunreinigungen oder verbinden sie sich mit dem Kalk). — Für manche Sorten von Platinrückständen ist das von Fremy angegebene Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem Rutheniumoxyd (1) sehr anwendbar; für solche, die weniger Ausbeute bei dem Rösten geben, ist es vortheilhaft, sie mit dem 7- bis 8fachen Gewichte Zink zu behandeln, das überschüssige Zink in Salzsäure zu lösen, das rückständige Pulver in verschlossenem Tiegel zum Dunkelrothglühen zu erhitzen und es dann auf einem Platinblech liegend in einer Porcellanröhre bei Kupferschmelzhitze zu rösten. So dargestelltes, deutliche quadratische Krystalle bildendes Rutheniumoxyd ergab das spec. Gew. 7,2 und 97,3 pC. Rutheniumoxyd, 0,7 oxydirtes Osmium, 1,0 oxydirtes Iridium und 1,0 oxydirtes Rhodium; es ergab nahezu die Zusammensetzung RuO_2 und das daraus bereitete, früher von Claus dargestellte Doppelsalz des Sesquichlorids mit Chlorkalium die Zusammensetzung $Ru_2Cl_3 + 2KCl$. Das durch Rösten des Metalls an der Luft erhaltene Oxydul ergab die Zusammensetzung RuO. Das aus dieser Verbindung abgeschiedene Metall hatte das spec. Gew. 11,3; das spec. Gew. des geschmolzenen Rutheniums betrachten Deville und Debray als das beste Kriterium, ob dieses Metall frei von Iridium sei (2). — Sie geben noch über die Legirungen des Rutheniums Folgendes an. Eine Legirung mit Zink, die bei fast vollständigem Verdampfen des mit Ruthenium zusammengeschmolzenen Zinks erhalten wird, bildet hexagonale Prismen, entzündet sich bei dem Erhitzen an der Luft und zeigt, doch nicht heftiges, Abbrennen; die Zusammensetzung dieser Legirung konnte wegen unzureichenden Materials nicht festgestellt werden.

(1) Jahresber. f. 1854, 367 f.; über die Krystallform vgl. Jahresber. f. 1857, 265. — (2) Eine Legirung von 88,7 pC. Ruthenium mit 11,3 Iridium hat das spec. Gew. 14.

Schmilzt man in einem Kohletiegel Ruthenium mit dem 10- bis 15 fachen Gewichte Zinn bei Rothglühhitze zusammen und behandelt die erkaltete Masse mit Salzsäure, so bleibt eine Druse schöner würfelförmiger Krystalle, deren Zusammensetzung $RuSn_2$ ist. Platinmetalle im Allgemeinen.

Das *Palladium* ist das leichtflüssigste unter den s. g. Platinmetallen; in den zum Schmelzen des Platins dienenden Oefen fließt es mit Leichtigkeit; vor dem Knallgas-Gebläse, bei Iridiumschmelzhitze, auf Aetzkalk liegend verflüchtigt es sich unter Ausstoſsung grüner Dämpfe, die sich zu einem bisterfarbigen, aus Metall und Oxyd bestehenden Staube verdichten. Nach dem Schmelzen bei Sauerstoffzutritt zeigt es wie das Silber die Erscheinung des Spratzens, aber da der von dem geschmolzenen Metall aufgenommene Sauerstoff erst im Augenblick des Erstarrens der äuſsersten Schichte frei wird, so ist die Masse, bei äuſserlich dichter Oberfläche, im Inneren blasig. Das Palladium ist bei niedriger Temperatur oxydirbarer als das Silber und stets oberflächlich mit einer dünnen Oxydschichte überzogen; von dieser Oxydschichte durch Erhitzen in einer reducirenden Flamme befreit und noch heiſs erglüht es, wie Platin, in einem aus Luft und brennbarem Gas gemischten Gasstrome. Das spec. Gew. des reinen gegossenen, nicht gehämmerten Metalls wurde = 11,4 bei 22°,5 gefunden. — Das Palladium löst sich in Zink, geht aber damit keine Verbindung nach bestimmten Proportionen ein; bei der Behandlung einer solchen Legirung bleibt reines Palladium ungelöst. Wird hingegen die durch Zusammenschmelzen von Palladium mit dem 6 fachen Gewicht an Zinn bei Rothglühhitze erhaltene Masse mit Salzsäure behandelt, so bleibt eine in feinen glänzenden Blättchen krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung Pd_3Sn_2; Silber und Kupfer geben in ganz entsprechender Weise ähnlich aussehende und analog zusammengesetzte Verbindungen mit Zinn.

Platinmetalle im Allgemeinen.

Zur Darstellung des *Rhodiums* empfehlen Deville und Debray folgendes Verfahren. Dieses Metall ist namentlich in dem Niederschlage enthalten, welchen man in Platinfabriken durch Behandlung der Flüssigkeiten, aus welchen das Platin bereits ausgefällt ist, mit Eisen erhält. 1 Th. dieses Niederschlages wird mit 1 Th. Blei und 2 Th. Bleiglätte bei starker Rothglühhitze zusammengeschmolzen, die von anhängenden Substanzen sorgsam gereinigte regulinische Masse (welche aufser Blei alle dem Blei an Oxydirbarkeit nachstehende Metalle aus jenem Niederschlage enthält) mit Salpetersäure, die mit einem gleichen Volume Wasser verdünnt ist, behandelt (es lösen sich mit dem Blei auch Kupfer und Palladium), die rückständige pulverige metallisch-aussehende Substanz wohl ausgewaschen mit dem 5fachen Gewichte Baryumhyperoxyd innigst gemischt, das Gemenge in einem irdenen Tiegel während 1 bis 2 Stunden zum Rothglühen erhitzt, die resultirende Masse mit Wasser und dann mit Königswasser behandelt (hierbei entweicht viel Osmiumsäure), wenn die Flüssigkeit geruchlos geworden ist der darin enthaltene (durch frühere Wägung des Baryumhyperoxyds genau bekannte) Barytgehalt mittelst einer genau berechneten Menge Schwefelsäure ausgefällt, die nach Erhitzen bis zum Sieden filtrirte Flüssigkeit erst unter Zusatz von etwas Salpetersäure und dann unter Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Chlorammonium eingedampft und bei 100° zur Trockne gebracht, der Rückstand mit concentrirter Chlorammoniumlösung gewaschen (diese entzieht den Rhodiumgehalt) bis die ablaufende Flüssigkeit röthlich gefärbt ist, das Filtrat mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure (zur Zersetzung des Chlorammoniums) eingedampft, das zuletzt in einem Porcellantiegel zur Trockne gebrachte Rhodiumsalz mit etwas Schwefelammonium benetzt, mit dem 3- bis 4fachen Gewichte Schwefel gemengt und dies Gemenge in dem bedeckten Porcellantiegel, den man in einen irdenen Tiegel setzt so dafs der Zwischenraum mit Kohlenpulver

ausgefüllt ist, zum Hellrothglühen erhitzt; es bleibt ein Rückstand von metallischem Rhodium, welches man nach längerem Kochen mit starkem Königswasser und dann mit concentrirter Schwefelsäure als nahezu rein betrachten kann. Ganz rein und mit den im Folgenden angegebenen Eigenschaften erhält man aber das Rhodium durch Zusammenschmelzen des in vorstehender Weise dargestellten Metalls mit dem 3- bis 4fachen Gewichte Zink bei schwacher Rothglühhitze unter Umrühren (in dem Augenblicke, wo die chemische Verbindung beider Metalle vor sich geht, entwickelt sich so viel Wärme, dafs ein Theil des Zinks sich verflüchtigen kann, und dann mufs der Tiegel sorgfältigst bedeckt gehalten werden), Behandeln der ausgegossenen und erkalteten Masse mit concentrirter Salzsäure, wo eine krystallinische Verbindung von Rhodium und Zink nach bestimmten Proportionen ungelöst bleibt, Lösen dieser Verbindung in Königswasser, Zusatz von Ammoniak zur Lösung bis zur Wiederauflösung des zuerst entstandenen Niederschlages, längeres Kochen und angemessenes Eindampfen dieser Flüssigkeit, wiederholtes Umkrystallisiren des so erhaltenen Claus'schen gelben Salzes Rh_2Cl_3, $5NH_3$ (1), Glühen desselben mit etwas Schwefel in einem Kohletiegel bei sehr starker Hitze, und Schmelzen des Rhodiums vor dem Knallgas-Gebläse auf Kalk, oder in den zum Schmelzen des Platins dienenden (vgl. S. 254 f.) aus Kalk gefertigten Oefen. Das Rhodium schmilzt weniger leicht als das Platin, zeigt keine Flüchtigkeit, oxydirt sich aber höchst oberflächlich und zeigt die Erscheinung des Spratzens wie das Palladium. Ein gegossenes Stück Rhodium sieht oft bläulich aus. Durch Schmelzen auf Kalk von dem es stets begleitenden Silicium und von Osmium gereinigt zeigt es weniger weifse Farbe und Glanz als das

Platinmetalle im Allgemeinen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 433. Deville u. Debray fanden die Zusammensetzung dieses Salzes bestätigt.

Platinmetalle im Allgemeinen.

Silber, etwa dasselbe Aussehen wie Aluminium, und ist es dehnbar und hämmerbar; das spec. Gew. wurde für solches Rhodium = 12,1 gefunden. — Die schon erwähnte Verbindung des Rhodiums mit Zink nach festen Proportionen widersteht der Einwirkung der Salzsäure, färbt sich aber, wenn bei dieser Einwirkung auch die Luft Zutritt hat, deutlich röthlich; ihre Zusammensetzung ist $RhZn_2$. Durch Zusammenschmelzen von Rhodium mit Zinn und Behandeln der Masse mit Salzsäure erhält man eine ungelöst bleibende schwarze krystallinische Substanz von der Zusammensetzung RhSn.

Das *Platin* ist nach dem Palladium das schmelzbarste der s. g. Platinmetalle. Weit und während längerer Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt verflüchtigt es sich in bemerkbarer Weise. Gröſsere Massen Platins zeigen nach langem Schmelzen bei raschem Erstarren gleichfalls die Erscheinung des Spratzens. Zur Reinigung des Platins von Silicium und von Osmium dient am besten Schmelzen desselben in der Höhlung eines Kalkstücks. So gereinigtes Platin ist weiſser als das gewöhnliche und sehr weich; das spec. Gew. des geschmolzenen (nicht gehämmerten) Platins ist = 21,15; das geschmolzene Platin hat auch noch das Vermögen, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten und in einem ein brennbares Gas enthaltenden Gasstrome zu erglühen. — Schmilzt man Platin mit dem 6fachen Gewichte Zinn zusammen, läſst die Masse langsam erkalten und behandelt sie dann mit Salzsäure, so bleiben Drusen schöner Krystalle (Würfel oder Rhomboëder, deren Winkel nahe = 90° sind) von der Zusammensetzung Pt_2Sn_3. Schmilzt man Platin mit überschüssigem Zink zusammen und behandelt diese Masse mit Salzsäure, so bleibt eine krystallinische Verbindung ungelöst, für welche Deville und Debray die Zusammensetzung Pt_2Zn_3 vermuthen (gewöhnlich enthält dieselbe etwas mehr, wohl in freiem Zustande beigemengtes, Platin).

Platinmetalle im Allgemeinen.

Zur Reindarstellung von *Iridium* wird fein zertheiltes Osmium-Iridium, wie es bei der Behandlung von Platinrückständen mit Blei und Bleiglätte (vgl. S. 238) unangegriffen bleibt oder bei der Zertheilung solcher Rückstände mittelst Zink (vgl. S. 234) erhalten wird und durch Absieben durch Seide isolirt werden kann, mit dem 5fachen Gewichte Baryumhyperoxyd (oder dem 3fachen Gewichte Baryumhyperoxyd und dem 1fachen Gewichte salpeters. Baryt) innigst gemengt während einer Stunde im irdenen Tiegel zum Rothglühen erhitzt, die resultirende schwarze Masse durch lange fortgesetztes Kochen mit Königswasser von Osmiumsäure befreit, dann der (durch die vorausgegangenen Wägungen genau bekannte) Barytgehalt der Lösung durch eine genau zureichende Menge Schwefelsäure ausgefällt, das dunkel-rothgelbe Filtrat nach Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure im Wasserbade eingedampft und gegen das Ende des Eindampfens ein großer Ueberschuß von festem Chlorammonium zugefügt, der nicht mehr nach Säure riechende Rückstand erst mit concentrirter Chlorammoniumlösung (welche außer den nicht der Platingruppe angehörigen Metallen auch das Rhodium entzieht), bis dieselbe sich nicht mehr färbt, und dann mit verdünnterer solcher Lösung ausgewaschen, der Rückstand (Claus'sches rosenrothes Rutheniumsalz und hauptsächlich Ammoniumiridiumchlorid) getrocknet, bis zu beginnendem Rothglühen (so daß die Ammoniumdoppelsalze vollständig, die Chlorverbindungen der Platinmetalle unvollständig zersetzt werden) erhitzt, die Reduction der Metalle in einem Wasserstoffstrome vollendet, der so erhaltene Metallschwamm, in welchem die Metalle nur mechanisch gemengt aber nicht legirt enthalten sind, mit Königswasser behandelt, welches einen manchmal vorkommenden Platingehalt vollständig, einen Osmiumgehalt nur theilweise auszieht, die mit Königswasser behandelte pulverförmige Metallmasse mit einem Gemenge von salpeters. Kali und Kalihydrat geschmolzen, das unangegriffen Bleibende sorg-

Platinmetalle im Allgemeinen.

fältig ausgewaschen, in einem Kohletiegel zum Weifsglühen erhitzt wo es zusammenbackt, in einem Kalkgefäfse in einer Knallgasflamme, in welcher man den Sauerstoff vorherrschen läfst, bis zum Aufhören jeglichen Osmiumgeruchs stark erhitzt und dann, indem das Verhältnifs und die Zufuhr von Wasserstoff- und Sauerstoffgas in angemessener Weise geregelt wird, geschmolzen. Das so erhaltene Iridium ist rein weifs, polirtem Stahl ähnlich aussehend, in der Kälte spröde, bei Rothglühhitze etwas hämmerbar, von 21,15 spec. Gew. — Durch Zusammenschmelzen von Zinn mit einer Platin, Iridium und Rhodium enthaltenden Masse und Auflösen des überschüssigen Zinns in Salzsäure wurde ein schön-krystallinischer Rückstand erhalten, dessen Zusammensetzung, wenn Pt Platinmetalle im Allgemeinen bedeutet, Pt_2Sn_3. Schmilzt man Osmium-Iridium mit dem 5- bis 6fachen Gewicht Zinn, läfst die Legirung lange in einem Kohletiegel lebhaft-roth glühen und dann langsam erkalten, und behandelt sie nun mit Salzsäure, so geht Zinn nebst Spuren von Iridium in Lösung und es bleibt ein (mittelst eines feinen Siebes zerlegbares) Gemenge von fein-pulverförmigem krystallinischem Osmium und einer grofse glänzende würfelförmige Krystalle bildenden Legirung, welche durch Königswasser nicht angegriffen wird und bei der Analyse (aller Zinngehalt verflüchtigt sich bei starkem Glühen in einem Schwefelwasserstoffstrome als Schwefelzinn) 43,4 pC. Iridium und 56,6 Zinn ergab, der Formel $IrSn_2$ am nächsten entsprechend. Eine in ähnlicher Weise zu erhaltende Legirung von Iridium und Zink ist nicht krystallinisch. Platin und Iridium vereinigen sich bei dem Schmelzen leicht zu Legirungen, welche selbst bei 20 pC. Iridiumgehalt noch hämmerbar und bearbeitbar sind, aber gröfsere Starrheit besitzen als das reine Platin (iridiumhaltiges Platin, welches aus einer Lösung beider Metalle gefällt und dann nur nach dem Wollaston'schen Verfahren, ohne Schmelzung, zu einer compacten Metallmasse gemacht wurde, ist schon bei geringem Iridium-

gehalt oft in Folge davon, dafs jene beiden Metalle weniger leicht an einander schweifsen, unganz) und durch Königswasser weit langsamer angegriffen werden. Platinmetalle im Allgemeinen.

Deville und Debray führen noch Einiges an über die Reinigungsmethoden, welchen man das natürliche Osmium-Iridium unterwerfen mufs um reines Material für die Bestimmungen des spec. Gewichts zu bekommen. Sie heben dann hervor, dafs die Platinmetalle in zwei Klassen zerfallen, deren jede Glieder von demselben Aequivalentgewicht und nahezu demselben spec. Gewicht einschliefst:

	Sp. G.	Aeq. Gew.		Sp. G.	Aeq. Gew.
Ru	11,3	53	Os	21,4	98,5
Rh	12,1		Ir	21,15	
Pa	11,8		Pt	21,15	

und dafs die Schmelzbarkeit der Platinmetalle zunimmt in der Reihe:

Os; Ru; Ir; Rh; Pt; Pa.

Wir führen hier gleich auch an, welche Methoden Debray und Deville für die *Analyse von Platinerzen* anwenden. Diese enthalten *1*) Sand (Quarz, Zirkon, Chrom- und Titaneisen), *2*) Osmium-Iridium, *3*) Platin, Rhodium, Palladium und Iridium in Verbindung mit einander, *4*) Kupfer und Eisen, *5*) Gold und manchmal etwas Silber. Das Erz mufs natürlich so vorbereitet werden, dafs die von ihm genommenen Proben die Durchschnittszusammensetzung repräsentiren. — Zur Bestimmung des *Sandes* bringt man in einen irdenen Tiegel mit glatten, vorher mit geschmolzenem Borax überzogenen Wandungen 7 bis 10 Grm. reines gekörntes Silber, darauf 2 Grm. des Platinerzes und etwa 10 Grm. geschmolzenen Borax nebst 1 oder 2 Stückchen Holzkohle. Man erhitzt bis etwas über den Schmelzpunkt des Silbers, so dafs der Borax in vollständigen Flufs kommt und den im Platinerz enthaltenen Sand auflöst, läfst erkalten, isolirt die regulinische, alle Metalle des Platinerzes enthaltende Masse (zur vollständigen Befreiung derselben von den letzten fest anhängenden Mengen Borax kann man sie mit etwas verdünnter

Platinmetalle im Allgemeinen.

Flufssäure digeriren), trocknet sie und erhitzt sie bis zum schwachen Rothglühen; die Differenz zwischen dem Gewicht dieser Masse und dem des Silbers + des Platinerzes giebt die Menge des in dem letzteren enthalten gewesenen Sandes. — Zur Bestimmung des *Osmium-Iridiums* behandelt man 2 Grm. des Platinerzes mit (aus 2 Vol. reiner concentrirter Salzsäure auf 1 Vol. ebensolche Salpetersäure bereitetem) Königswasser bei 70° bis zur vollständigen Auflösung des Platins in einem mit einem Trichter bedeckten Gefäfse und erneuert das Königswasser bis es sich auch bei 12- bis 15stündiger Einwirkung nicht mehr färbt, decantirt die Lösung aufs Sorgfältigste von den Ungelöstbleibenden (enthält die decantirte Flüssigkeit Flitter von Osmium-Iridium, so sind diese auf einem Filter zu sammeln und dem Ungelösten zuzufügen), wascht das letztere durch Decantiren vollständig aus, trocknet und wägt es; die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem vorher bestimmten des Sandes giebt das Gewicht des Osmium-Iridiums. Man kann auch die bei der Bestimmung des Sandes erhaltene, von Sand freie regulinische Masse zur Bestimmung des Osmium-Iridiums verwenden, das darin enthaltene Silber in Salpetersäure lösen und den Rückstand (in welchem das Osmium-Iridium unverändert enthalten ist) in der eben angegebenen Weise behandeln. — Zur Bestimmung des *Platins und Iridiums* dampft man die durch Behandlung des Platinerzes mit Königswasser erhaltene Lösung bei niedriger Temperatur fast bis zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit etwas Wasser (in welchem sich Alles lösen mufs), setzt dem Volum nach zweimal so viel reinen Alkohol als Wasser zu und dann einen ziemlich grofsen Ueberschufs von reinem krystallisirtem Chlorammonium, erwärmt gelinde zur fast vollständigen Lösung des Chlorammoniums, rührt um und läfst 24 Stunden lang stehen, sammelt den das Platin und Iridium (doch nicht vollständig) enthaltenden Niederschlag auf einem Filter, wascht ihn mit 75grädigem Alkohol, trocknet

und glüht ihn bei möglichst niedriger Temperatur (nach der Verbrennung des Filters bringt man in den Platintiegel wiederholt Stückchen Papier, die mit Terpentinöl befeuchtet sind, was die Reduction des Iridiumoxyds und die Austreibung der letzten Spuren Osmium bewirkt), erhitzt dann zum Weifsglühen bis das Gewicht sich nicht mehr ändert; das so erhaltene und gewogene Gemenge von Platin und Iridium wird mit (mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Wasser) verdünntem Königswasser bei 40 bis 50° behandelt, und dieses erneuert bis es sich nicht mehr färbt; das ungelöst Bleibende ist reines Iridium. Die von dem oben erwähnten, durch Chlorammonium bewirkten, Platin und Iridium enthaltenden Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wird bis zum Auskrystallisiren eines grofsen Theils des Chlorammoniums eingedampft, nach dem Erkalten die Flüssigkeit auf ein Filter gegossen und auf diesem noch etwas platinhaltiges Ammoniumiridiumchlorid gesammelt, welches mit Chlorammoniumlösung und dann mit Alkohol gewaschen und in der vorstehenden Weise behandelt wird. — Die nach der Ausfällung des Platins und des Iridiums bleibende, Chlorammonium und Alkohol enthaltende Flüssigkeit, in welcher das *Palladium*, *Eisen und Kupfer* und auch das *Gold* und das *Rhodium* gelöst sind, wird von dem Alkohol durch Erwärmen, von dem Chlorammonium durch überschüssige Salpetersäure (welche dieses Salz zu Stickstoff und Chlorwasserstoff zersetzt) befreit, fast bis zur Trockne eingedampft, das Rückständige in einem gewogenen glasirten und verschliefsbaren Porcellantiegel vollends zur Trockne gebracht, mit concentrirtem wässerigem Schwefelammonium befeuchtet, und nach Zusatz von 2 bis 3 Grm. reinem Schwefelpulver und vollständigem Trocknen vorsichtig (der Porcellantiegel wird in einen bedeckten irdenen Tiegel gesetzt, so dafs zwischen beiden sich grobe Kohlenstücke befinden; das Erhitzen geschieht von oben anfangend) zum lebhaften Rothglühen erhitzt. Der gewogene Inhalt des Porcellantiegels, aus reducirtem

Platinmetalle im Allgemeinen. Palladium, Schwefeleisen Fe_3S_4 und Schwefelkupfer Cu_2S und Gold und Rhodium bestehend, wird mit etwas concentrirter Salpetersäure längere Zeit bei 70° digerirt, wo sich Palladium, Eisen und Kupfer auflösen; diese Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand zum Dunkelrothglühen erhitzt; bei Behandlung der geglühten Masse mit nicht concentrirter Salzsäure bleibt das Palladium ungelöst, während das Eisen- und das Kupferoxyd sich lösen; letztere Lösung wird bei 100° zur Trockne gebracht und der Rückstand mit wässerigem Ammoniak behandelt, wo Eisenoxyd ungelöst bleibt und das Chlorkupfer sich auflöst (das Kupfer in letzterer Lösung wird durch Concentriren derselben und Eindampfen nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure in salpeters. Kupferoxyd und dieses durch Glühen in Kupferoxyd umgewandelt und als solches bestimmt). Der in Salpetersäure unlösliche Theil des Inhalts des Porcellantiegels (aus Gold und Rhodium bestehend) wird mit schwachem Königswasser behandelt, wo das Gold sich löst und das Rhodium ungelöst bleibt.

Nach dieser Methode haben Deville und Debray die Analysen verschiedener Platinerze ausgeführt (vgl. den Jahresbericht über Mineralogie). Für technische Zwecke („Probiren der Platinerze") wenden sie folgendes Verfahren an.

Das *Gold* wird aus dem Platinerz durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen siedenden Quecksilbers ausgezogen, und nach dem Abdestilliren des Quecksilbers aus dem flüssigen Amalgam gewogen. Dieses Verfahren giebt den Goldgehalt ziemlich genau, etwas zu klein; etwas zu grofs findet man ihn durch Behandeln des Platinerzes mit schwachem Königswasser, Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstands. — Die Menge des *Sandes* wird so, wie S. 243 f. angegeben, bestimmt. — Zur Ermittelung des *Platingehaltes* schmilzt man 50 Grm. Platinerz mit 75 Grm. reinem Blei und 50 Grm. reinem, gut krystallisirtem

Bleiglanz, setzt 10 bis 15 Grm. Borax zu, verstärkt das Feuer bis zu Silberschmelzhitze und erhält diese Temperatur, bis bei dem Umrühren mit einem Pfeifenstiel keine Platinkörner mehr wahrnehmbar sind; dann setzt man unter Verstärkung der Hitze 50 Grm. Bleiglätte allmälig, in dem Maſse als sie reducirt und schweflige Säure entwickelt wird, zu, läſst erkalten, reinigt und wägt die (etwa 200 Grm. wiegende) reguliniscbe Masse (welche die Platinmetalle mit Blei legirt und das Osmium-Iridium in ihren unteren Theil eingemengt enthält, während das Eisen und das Kupfer in die Schlacke gegangen sind), sägt von ihr etwa das untere Zehntheil ab, wägt das obere (etwa $^9/_{10}$ des ganzen Gewichtes der Masse betragende) Stück sammt den Sägespähnen, nimmt davon so viel, daſs dies etwa den neunten Theil der ganzen regulinischen Masse beträgt, cupellirt diese Portion in der sogleich zu beschreibenden Weise und wägt das rückständige Platin nach dem Schmelzen desselben, und berechnet aus dieser Platinmenge die in der ganzen Menge des angewendeten Erzes enthaltene. Man kann auch den unteren Theil der metallischen Masse mit dem 10fachen Gewichte gewöhnlicher Salpetersäure, die man mit dem gleichen Volume Wasser verdünnt, in der Wärme behandeln bis alles Blei aufgelöst ist, und das ungelöst Bleibende (Osmium-Iridium und fein zertheiltes Platin) nach vorgängigem Trocknen und Wägen mit Königswasser zu sich lösendem Platin und unangegriffen bleibendem Osmium-Iridium zerlegen; aus dem Platingehalt dieser Portion ist dann wieder der der ganzen in Arbeit genommenen Menge Platinerz zu berechnen. Der so sich ergebende Platingehalt schlieſst auch den an Iridium und Rhodium ein; vermindert man den ersteren um 4 pC., so hat man den wahren Platingehalt bis auf 1 o. 2 pC. genau.

Platinmetalle im Allgemeinen.

Das Platin legirt sich, wenn frei von Eisen, sehr leicht mit dem Blei. Eine sehr harte und spröde, erst bei Silberschmelzhitze schmelzende Legirung enthält 78,3 pC.

Platinmetalle im Allgemeinen.

Platin und 21,7 Blei. Das mit Blei legirte Platin läfst sich in einer bis zur Temperatur der Goldproben geheizten Muffel leicht cupelliren; verstärkt man die Hitze bis zum Hellrothglühen, so bleibt das Platin in Form einer schwammigen, noch etwas Bleiglätte ausschwitzenden, nur noch 6 bis 7 pC. Blei enthaltenden Masse zurück. Um das Platin auf trockenem Wege vollständig vom Blei zu trennen und es quantitativ zu bestimmen, lassen sich zwei Wege einschlagen. Entweder man setzt der Legirung aus Platin und Blei eine genau gewogene Menge Silber (etwa fünf- bis sechsmal so viel, als man Platin in der Legirung vermuthet) und dann, wenn nöthig, noch Blei zu, cupellirt bei Goldprobenhitze, und zieht von dem Gewicht des übrig bleibenden Metalls das des zugesetzten Silbers ab (eine kleine Fehlerquelle liegt darin, dafs sich immer etwas Silber verflüchtigt); Deville und Debray empfehlen, die Cupellation in einer Muffel vorzunehmen, welche von der Flamme eines Windofens geheizt wird, so dafs die Wände der Muffel nicht der Einwirkung der Coaksasche ausgesetzt sind und die Muffel auch bei sehr starkem Erhitzen viel länger aushält, und sie beschreiben einen nach diesem Princip construirten Muffelofen. Oder man cupellirt die Legirung aus Platin und Blei bis das Platin noch bleihaltig im festen Zustand rückständig bleibt, bringt diese Masse noch rothglühend auf der Kapelle vor ein Knallgas-Gebläse, in welchem man das Sauerstoffgas stark vorwalten läfst, wo das noch vorhandene Blei gröfstentheils in Bleioxyd verwandelt und von der Kapelle aufgesogen wird, und erhitzt zuletzt das Platin in der Höhlung eines Stückes Aetzkalk vor dem oxydirenden Knallgasgebläse langsam zum Verdampfen des noch rückständigen Blei's und dann zum Schmelzen des Platins; die geschmolzene Platinmasse wird nach dem Erkalten durch Kochen mit Salzsäure gereinigt und gewogen (in der mit dem Platin in Berührung gewesenen Schichte des Aetzkalks ist manchmal eine nicht

unerhebliche Menge Platin in Form äufserst kleiner Kügelchen enthalten). Platinmetalle im Allgemeinen.

Bezüglich der *Analyse von Platinrückständen* empfehlen Deville und Debray für die bei der Behandlung von Platinerzen mit Königswasser ungelöst bleibenden (unlösliche Rückstände) und für die nach vorgängiger Fällung des Platins und Palladiums aus der Lösung mittelst Eisen niedergeschlagenen Massen (niedergeschlagene Rückstände) folgende Methoden.

Die unlöslichen Rückstände enthalten alle Platinmetalle, namentlich aber Osmium-Iridium und Sand in sehr wechselnden Verhältnissen. Man schmilzt 50 Grm. Rückstand mit 150 bis 200 Grm. Bleiglätte und 50 bis 100 Grm. Blei (man legt das Blei in den Tiegel zu unterst, darauf das Gemenge von Platinrückstand mit Bleiglätte, zu oberst reine Bleiglätte) während einer halben Stunde bei Rothglühhitze unter zeitweisem Umrühren mit einem irdenen Stäbchen, nimmt den Tiegel aus dem Feuer und läfst ihn ruhig erkalten, und reinigt die regulinische Masse von Schlacken (die Bleiglätte wird vollständig entfernt durch mehrstündige Einwirkung heifser Essigsäure und Abbürsten). Diese Masse wird mit verdünnter Salpetersäure bei 100^0 bis zur vollständigen Auflösung des Blei's behandelt; aus der, auch das Palladium enthaltenden Lösung wird das Bleioxyd durch in kleinem Ueberschusse zugesetzte Schwefelsäure ausgefällt, bei einer zuletzt nicht 120^0 übersteigenden Temperatur fast zur Trockne eingedampft, das Rückständige mit Wasser behandelt und aus dieser Lösung das *Palladium* als Palladiumcyanür gefällt. Das bei der Einwirkung der Salpetersäure ungelöst Gebliebene wird mit siedendem, mit etwas Salpetersäure angesäuertem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und gewogen (Gewicht A), mit Königswasser behandelt, welches das Platin, etwas Iridium und Rhodium rasch auflöst, und das Gewicht des Unlöslichen (B) bestimmt; dieses ist *Osmium-Iridium*. Im Königswasser ist namentlich *Platin* gelöst, dessen Menge

Platinmetalle im Allgemeinen.

annähernd durch $A-B$ gegeben ist; genauer erhält man das Gewicht desselben und zugleich das des *Iridiums*, indem man in der S. 244 f. angegebenen Weise ein Gemenge beider Metalle im fein zertheilten Zustande darstellt und das Platin aus demselben mittelst schwachen Königswassers auszieht. Auch die Bestimmung des *Rhodiums* nimmt man, wie bei der Analyse von Platinerzen S. 245 f. angegeben, vor. — Mit den *niedergeschlagenen Rückständen* verfahren Deville und Debray im Wesentlichen ebenso; doch schmelzen sie nur 10 Grm. derselben mit 10 bis 15 Grm. Blei und 30 bis 40 Grm. Bleiglätte. Die Lösung der resultirenden metallischen Masse in Salpetersäure enthält außer Blei, welches sorgfältig als schwefels. Bleioxyd ausgefällt wird, *Palladium*, das man mittelst Cyanquecksilber als Palladiumcyanür niederschlägt, und *Rhodium*, welches durch Eindampfen der von dem Palladiumcyanür abfiltrirten Flüssigkeit und Reduciren des Rückstands unter Zusatz von Schwefel in der S. 245 f. angegebenen Weise bestimmt wird. Das von Salpetersäure unangegriffen Gebliebene giebt an Königswasser *Platin* mit etwas *Iridium* und *Rhodium* ab, die nach den bereits angegebenen Verfahren bestimmt werden, und ungelöst bleibt ein namentlich aus *Iridium* mit etwas (wohl in den Flüssigkeiten, aus welchen die niedergeschlagenen Rückstände stammten, suspendirt gewesenem) *Osmium-Iridium* bestehender Rückstand. In der hauptsächlich aus Bleiglätte bestehenden Schlacke von der Schmelzung der Niederschläge finden sich das Eisen und das Kupfer, welches die letzteren enthielten. — Bezüglich der Resultate der Analysen einer größeren Zahl von Platinrückständen, welche Deville und Debray nach den hier angegebenen Methoden untersuchten, verweisen wir auf die Abhandlung.

Bezüglich der *Analyse des Osmium-Iridiums* heben Deville und Debray zunächst hervor, mit wie verschiedenen äußeren Eigenschaften (als dünne glänzende Blättchen oder hexagonale Prismen, als dichte rundliche Körner,

als mit Höhlungen durchzogene Massen oder als äufserst feine Blättchen) das Osmium-Iridium auftreten kann. Die dem Osmium-Iridium beigemengten Mengen Sand bestimmen sie zunächst in der S. 243 f. angegebenen Weise durch Schmelzen mit Borax und Silber. Für das Aufschliefsen des Osmium-Iridiums geben sie Wöhler's Verfahren (dasselbe mit seinem halben Gewichte Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt bei schwachem Glühen mit feuchtem Chlorgas zu behandeln) dann vor Osann's und Claus' Verfahren (mit salpeters. Kali zu erhitzen) den Vorzug, wenn das Osmium-Iridium vollständig gepulvert ist. Als noch vortheilhafter aber empfehlen sie, das durch Glühen mit dem 6fachen Gewichte ganz reinen Zinks bis zur vollständigen Verflüchtigung des letzteren schwammförmig gemachte und nun leicht zum feinsten Pulver zerreibbare Osmium-Iridium (1) durch Erhitzen mit dem 5fachen Gewichte Baryumhyperoxyd oder mit dem 3fachen Gewichte Baryumhyperoxyd und dem 1fachen Gewichte salpeters. Baryt aufzuschliefsen. Das Erhitzen des innigen Gemenges geschieht während 1 bis 2 Stunden in einem mit gut schliefsendem Deckel versehenem Silbertiegel; nach dem Erkalten läfst man durch Drücken des Tiegels die in demselben enthaltene Masse in eine geräumige Porcellanschale fallen, setzt (unter Vermeidung von Verlust durch Spritzen) Salzsäure und etwas Salpetersäure zu, erhitzt zum Kochen bis aller Geruch nach Osmiumsäure verschwunden ist (2), dampft langsam und bei gemäfsigter Wärme zur Trockne ein, behandelt den Rückstand in der

Platinmetalle im Allgemeinen.

(1) Durch Erhitzen solchen Osmium-Iridiums in einem Gefäfse aus Aetzkalk in einer oxydirenden (überschüssigen Sauerstoff enthaltenden) Gasflamme, nicht bis zum Schmelzen, bis alles Osmium verflüchtigt ist, läfst sich, aus dem Gewichtsverlust, der Osmiumgehalt annähernd bestimmen. — (2) Das Osmium wird auch hier aus dem Verluste bestimmt; Deville und Debray halten dies für sicherer, als etwa die Osmiumsäure aufzufangen und das Osmium direct zu bestimmen.

Platinmetalle im Allgemeinen.

Wärme mit Wasser und etwas Säure, und decantirt die Lösung von etwas Kieselsäure und unangegriffenem Osmium-Iridium (das Gewicht des letzteren wird bestimmt und in Rechnung gebracht). Aus der Lösung fällt man den (durch genaue Wägung des angewendeten Baryumhyperoxyds und salpeters. Baryts bekannten) Barytgehalt durch eine genau berechnete Menge titrirter Schwefelsäure (ein ganz kleiner Ueberschufs derselben schadet nicht), fällt aus dem Filtrat das Iridium, das Ruthenium und das Platin mittelst Chlorammonium, reducirt diesen Niederschlag, zieht aus ihm das Platin mittelst verdünnten Königswassers aus und zerlegt den Rückstand durch Behandeln mit salpeters. Kali und Kalihydrat in (fast) unangegriffen bleibendes Iridium und sich lösendes Ruthenium; das Rhodium (ebenso etwa vorhandenes Eisen und Kupfer) ist in der Flüssigkeit, welche von dem mittelst Chlorammonium hervorgebrachten Niederschlage getrennt wurde, enthalten und wird daraus, wie bei S. 245 f. angegeben wurde, reducirt. — Bezüglich der Resultate, die bei den Analysen von Osmium-Iridium von verschiedenem Ursprung gefunden wurden, verweisen wir auf den Bericht über Mineralogie.

Deville und Debray geben weiter an, welche Verfahren auf trockenem Wege sie für die *Gewinnung und Bearbeitung des Platins* ausfindig gemacht haben.

Schon gebrauchtes Platin befreien sie durch sehr schwaches Königswasser von Gold (welches als Löthmittel an das Platin gekommen sein kann), und von anderen oxydirbaren und flüchtigen Metallen (Eisen, Silicium, Blei, Silber, Osmium u. a.) durch Schmelzen in Gefäfsen aus Kalk, in der unten anzugebenden Weise.

Die Darstellung von Platin, welches für industrielle Zwecke als rein bezeichnet werden kann, gründet sich darauf, dafs das Platin in Blei löslich, das Osmium-Iridium aber darin unlöslich ist. Anwesenheit von metallischem Eisen verhindert die Löslichkeit des Platin's in Blei; defs-

halb nimmt man zum Schmelzen ein Gemenge von Blei und Bleiglanz, durch welchen letzteren vorhandenes Eisen als Schwefeleisen in die Schlacken übergeführt wird. — Für Operationen im Kleinen schmilzt man in einem Tiegel einige Kilogrm. Platinerz mit einem gleichen Gewicht Bleiglanz und etwas Glas oder besser einem Gemenge von Glas und Borax, erhitzt zum Hellrothglühen (Silberschmelzhitze) unter Umrühren mit einem eisernen Spatel (welcher aus dem Bleiglanz das zum Auflösen des Platins nöthige Blei ausscheidet) bis unter dem Druck des Spatels nur noch wenige Körner von Osmium-Iridium bemerkbar sind, giebt dann bei verstärkter Hitze Bleiglätte in den Tiegel bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, läfst den Tiegel langsam erkalten, isolirt die regulinische Masse, sägt von ihr das untere, das Osmium-Iridium enthaltende Zehntheil ab (dieses giebt man bei einer neuen Operation wieder in den Tiegel), und cupellirt das obere Stück in der S. 248 angegebenen Weise, wo man zuerst bleihaltiges Platin und sodann durch stärkeres Erhitzen desselben in Kalk in einer mit Sauerstoff gespeisten Gasflamme reines Platin erhält. Für Operationen im Grofsen empfehlen Deville und Debray die Anwendung eines Schmelzofens, dessen Sohle wie bei einem Kupolofen eine Höhlung hat, welche, wenn man 100 Kilogrm. Platinerz auf einmal bearbeiten will, etwa eine Räumlichkeit von 50 Liter haben mufs; man verfährt im Wesentlichen wie bei den Arbeiten im Kleinen. Platinmetalle im Allgemeinen.

Dadurch, dafs man aus einem Platinerz von passend gewählter Zusammensetzung die darin enthaltenen oxydirbaren und flüchtigen Bestandtheile beseitigt, erhält man Legirungen von Platin mit Iridium und Rhodium, welche starrer sind und durch chemische Agentien weniger angegriffen werden, als reines Platin; man braucht hierzu das Platinerz nur in einem aus Aetzkalk gefertigten Ofen unter Zusatz von Aetzkalkstücken (damit der eigentliche Ofen weniger angegriffen werde) zu schmelzen, und das

Platinmetalle im Allgemeinen.

erhaltene Metall zu weiterer Feinung ebenso noch ein- oder zweimal zu schmelzen. Um Legirungen von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, kann man auch ein Platinerz, dessen Analyse vorliegt, mit der angemessenen Menge Osmium-Iridium oder Platinrückständen von bekannter Zusammensetzung zusammenschmelzen (1).

Bezüglich der Apparate und Heizvorrichtungen, deren sich Deville und Debray für die hier besprochenen Versuche bedienten und die sich ohne Abbildungen nicht wohl in genügenderer Weise beschreiben lassen, bemerken wir nur Folgendes. — Zur Hervorbringung von Nickelschmelzhitze in Gebläseöfen feuern diese Chemiker mit solchen Fragmenten von Gaskohle, die für das Schneiden und die Verwendung zu galvanischen Elementen zu hart sind; solche Kohle ist zwar schwer entzündlich, brennt aber dann sehr heftig, und da sie keine Asche giebt, so werden die Tiegel nicht angegriffen. — Zur Hervorbringung stärkerer Hitze dient eine von Leuchtgas und Sauerstoffgas, zur Hervorbringung der stärksten Hitze eine von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas gegebene Flamme. Diese trifft von oben auf das zu Erhitzende, z. B. einen aus Aetzkalk gefertigten, mit einem conischen Stück Aetzkalk zugedeckten Tiegel, welcher in einem gleichfalls aus Aetzkalk gefertigten hohlen Cylinder, dem Ofen, steht. Der Aetzkalk giebt hierfür insofern ein sehr geeignetes Material ab, als er ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, Wärme und Licht sehr gut zurückstrahlt, ferner Eisen, Kupfer, Silicium u. a. zu schmelzbaren und von ihm aufsaugbaren Verbindungen umwandelt. Die Gase werden durch concentrische Röhren, die mit Gasometern in Ver-

(1) Ueber Medaillen aus Platin-Iridium-Legirungen vgl. Compt. rend. XLIX, 897; Dingl. pol. J. CLV, 118. Daselbst auch die Mittheilung, daſs die Schmelzung von 267 Grm. Iridium vor dem Knallgasgebläse gelang.

bindung stehen, zugeleitet; der Sauerstoff mufs in dem Gasometer unter einem Druck von 3 bis 4^{cm} Quecksilberhöhe stehen. Der Ofen besteht 1) aus einer oberen dicken Kalkplatte mit einer Durchbohrung, in welche (bis etwa in die Mitte der Platte) sich das die Gase zuführende Röhrensystem (das Löthrohr) von oben einsteckt, 2) aus einem hohlen Kalkcylinder (dem eigentlichen Ofenraum), und 3) aus einer Untersatzplatte, welche oben 4 radiale Vertiefungen hat um der Flamme und den Verbrennungsproducten Abzug zu geben; alle Theile des Ofens sind mit weichem Eisendraht umstrickt. Oder es kann, für das Schmelzen gröfserer Platinmassen, auch das Zwischenstück fehlen, und der Ofen sich aus der oberen etwas und der unteren stark ausgehöhlten Kalkplatte (letztere Höhlung ist dann der Schmelzraum) zusammensetzen. — Schmilzt man Platin oder ein Platinerz, so regulirt man den Zutritt der Gase so dafs die höchste Temperatur entsteht, vermindert zuletzt den Gaszuflufs und läfst das reducirende Gas vorherrschen, wo der von dem geschmolzenen Platin aufgenommene Sauerstoff unter Aufkochen der Metallmasse zur Verbrennung kommt. Das geschmolzene Platin läfst sich in Formen aus Gufseisen, die mit Graphit ausgeschmiert sind, oder aus Gaskohle oder Aetzkalk giefsen (die intensive Glühhitze blendet stark). Die Röhren und Hähne, welche die Gase zuleiten, müssen natürlich sehr weit sein; übrigens scheinen sich Vorrichtungen zum Schmelzen des Platins nach dem hier angegebenen Princip in jeder Gröfse construiren zu lassen (Deville und Debray schmolzen in Einer Operation und zwar innerhalb $^3/_4$ Stunden bis gegen 12 Kilogrm. Platin). Hierfür läfst sich Leuchtgas als Brennmaterial anwenden; die zur Schmelzung von 1 Kilogrm. Platin nöthige Sauerstoffmenge ist, je nach der Reinheit des Metalls, 60 bis 100 Liter Sauerstoffgas, und die für die vollständige Bearbeitung von 1 Kilogrm. Platinerz nöthige 600 bis 900 Liter; das Sauerstoffgas wird durch Glühen

Platinmetalle im Allgemeinen.

von Braunstein in eisernen Quecksilberflaschen dargestellt. — Bezüglich der Hitze, welche sich in solchen Oefen mit Gas- und Sauerstofffeuerung hervorbringen läfst, bemerken wir noch Folgendes. Kohle und Kalk in Berührung mit einander vertragen diese Hitze nicht lange, der Kalk wird desoxydirt, stöfst dann in der Kälte den Geruch nach Wasserstoffgas aus, und brennt oft bei dem Eintauchen in Wasser. Bei der stärksten Hitze des Knallgasgebläses und wenn man den Sauerstoff in der Flamme etwas vorherrschen läfst, kocht das in einer Kalkhöhlung erhitzte Silber wie Quecksilber und verflüchtigt es sich zu Oxyddämpfen, die sich zu einem hellgelben Beschlage verdichten.

Platin. Nach Dullo (1) lassen sich bedeutendere Mengen von (altem verarbeitetem) Platin in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit vollständig in Lösung bringen, wenn man den Druck, unter welchem das Königswasser kocht, vergröfsert; zweckmäfsig schliefst man den Kolben mit einer Caoutchouc-Kappe, in welche ein gebogenes Glasrohr befestigt ist, dessen längerer Schenkel etwa 3 Fufs tief in Wasser taucht.

Platinverbindungen. Nach W. Knop (2) decrepitirt der Platinsalmiak (Ammoniumplatinchlorid), wenn aus stark salzs. Chlorammoniumlösung mittelst Platinchlorid ausgefällt, ausgewaschen, 30 bis 40 Stunden lang bei 100° getrocknet und dann rasch abgekühlt, äufserst heftig bei dem Erhitzen, so dafs ein Verlust an Platin dabei nicht zu vermeiden ist. Solcher Platinsalmiak enthält viel (auf 1 Grm. 2 CC.) Stickgas absorbirt, welches sich bei dem Lösen des Doppelsalzes in Natronlauge entwickelt. — Weiter hat Knop (3) darauf aufmerksam gemacht, dafs die auf Zusatz von überschüssigem Chlorammonium zu einer Platin-

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 369. — (2) Chem. Centr. 1859, 241. — (3) Chem. Centr. 1859, 352.

chloridlösung und dann von so viel Natronlauge, daſs der Platinsalmiak sich wieder löst, erhaltene braunrothe Flüssigkeit bei dem Kochen blaſs wird und bei nachherigem Neutralisiren mit Essigsäure einen flockigen, auch in überschüssiger verdünnnter Essigsäure unlöslichen Niederschlag giebt.

Palladium-Verbindungen.

Nach R. Böttger (1) wird möglichst säurefreies Palladiumchlorür, z. B. in mäſsig concentrirter Lösung einen Flieſspapierstreifen befeuchtend, durch Leuchtgas, Kohlenoxydgas, Sumpfgas oder Aethylengas ziemlich rasch, durch Wasserstoffgas langsamer (reines Wasserstoffgas scheidet in verdünnte Palladiumchlorürlösung anhaltend geleitet nach einer Viertelstunde schwarzes fein zertheiltes Palladium aus) unter Reduction des Palladiums geschwärzt, durch Kohlensäuregas, Sauerstoffgas, Stickgas und schwefligs. Gas aber nicht verändert.

Ruthenium-Verbindungen.

Claus (2) hat neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, namentlich des Rutheniums, veröffentlicht. Er bespricht zuerst die Aehnlichkeiten zwischen dem Ruthenium und dem Osmium, und resumirt die Resultate seiner Untersuchungen dahin: Ruthenium geht mit Sauerstoff, Schwefel und den salzbildenden Elementen dieselben Verbindungen ein, welche bisher von dem Osmium bekannt sind; wo sich die Krystallform entsprechender Verbindungen beider Metalle beobachten läſst, zeigt sich Isomorphismus. Die Hauptverschiedenheit beider Metalle liegt darin, daſs das eine gewisse Oxydations- und Chlorstufen vorzugsweise bilden kann, welche sich für das andere nur schwierig erhalten lassen. So war bisher für das Ruthenium die der Osmium-

(1) Jahresber. des phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1857-1858, 45; Pogg. Ann. CVI, 495; J. pr. Chem. LXXVI, 233; N. Jahrb. Pharm. XI, 263; Dingl. pol. J. CLII, 76; Chem. Centr. 1859, 321. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. I, 97; J. pr. Chem. LXXIX, 28; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 961; Ann. ch. phys. [3] LIX, 111.

Ruthenium-Verbindungen.

säure entsprechende Verbindung RuO_4 nicht bekannt, welche Claus jetzt dargestellt hat.

Bezüglich des *Rutheniums* bemerkt Claus, daſs es sich leicht durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat (leichter noch bei Zusatz von etwas salpeters. oder chlors. Kali) aufschlieſsen läſst, und aus der Lösung dieser schwarzgrünen, nach dem Erkalten tief orangefarbenen Schmelze nicht allein durch Säuren sondern auch durch Alkohol als Sesquioxydul gefällt werden kann (ist das Ruthenium noch osmiumhaltig, so wird bei der Fällung durch Alkohol weniger Osmium mit niedergeschlagen als bei der durch Säuren; Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung der Schmelze neben dem Ruthenium als Schwefelruthenium auch viel Osmium). — Das *Rutheniumoxydhydrat* RuO_2, 5HO, welches schon von Berzelius (1) als s. g. Iridiumsesquioxydhydrat IrO_3, xHO beschrieben, von Claus (2) seiner wahren Natur nach erkannt wurde, ergab die durch die Formel ausgedrückte Zusammensetzung. Es war schon früher von Claus durch Fällen des Kaliumrutheniumchlorids mit kohlens. Kali und Concentriren der Lösung (erst später scheidet es sich aus) bereitet worden; Claus stellte es jetzt dar durch Fällen von (gleichviel ob als Sesquichlorür oder als ruthens. Kali; im letzteren Falle nach Zusatz von Säuren) gelöstem Ruthenium mit Schwefelwasserstoff, Oxydiren des Schwefelrutheniums mit Salpetersäure, wo dasselbe, wie auch zusammengesetzt, zu schwefels. Rutheniumoxyd wird, Fällen der Lösung dieses Salzes mit Kali oder Natron (die Fällung erfolgt erst beim Eindampfen, und viel Oxyd bleibt auch da noch gelöst). Das Oxydhydrat hält bei dem Auswaschen mit siedendem Wasser hartnäckig Kali zurück; frisch gefällt ist es ein schleimiger, dunkel-ocherfarbener Niederschlag, welcher beim Trocknen unter starkem Schwinden rostfarbene Stücke

(1) Pogg. Ann. XIII, 480. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIX, 237.

bildet; es löst sich leicht mit hellgelber Färbung in Säuren (die salzs. Lösung wird beim Concentriren schön roth und hinterläfst ein braunrothes hygroscopisches Salz, mit etwas Chlorkalium verunreinigtes $RuCl_3$, welches sich in Wasser und in Alkohol zu tief-himbeerrother Flüssigkeit löst), mit derselben Färbung auch leicht in Alkalien. Erhitzt man das Oxydhydrat bis gegen 300°, so verliert es ohne Farbenänderung einen Theil (wahrscheinlich $^3/_5$) seines Wassergehaltes; stärker erhitzt verpufft es plötzlich, in Folge der Ausscheidung des noch übrigen Wassers, ohne Feuererscheinung zu einem schwarzen Rauche. — Das von Claus auch schon früher, doch nicht so vollständig, beschriebene *Kaliumrutheniumchlorid* $RuCl_2$, KCl (identisch mit der von Berzelius als Kaliumiridiumsesquichlorid $IrCl_3$, 3 KCl beschriebenen Substanz) läfst sich am leichtesten darstellen durch Lösen des aus Schwefelruthenium gewonnenen Oxydhydrats in Salzsäure und Eindampfen der mit Chlorkalium versetzten Lösung zur Krystallisation (in gleicher Weise lassen sich auch andere Doppelsalze gewinnen und wurde namentlich das Ammoniumdoppelsalz erhalten, dessen Zusammensetzung Claus = $RuCl_2$, NH_4Cl fand), oder auch in der Art, dafs man 1 Th. Ruthenium mit 4 Th. salpeters. Kali und 1 Th. Aetzkali im Silbertiegel bei Glühhitze schmilzt, die ausgegossene Schmelze in Wasser löst, die klar abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur vollständigen Lösung des anfangs sich ausscheidenden schwarzen Sesquioxyduls versetzt, die grünlichgelbe Lösung concentrirt und dann in der Kälte ruhig stehen läfst, die von auskrystallisirtem salpeters. Kali und Chlorkalium getrennte Flüssigkeit wieder eindampft und zum Auskrystallisiren dieser Salze hinstellt, die übrig bleibende Flüssigkeit, wenn sie röthlich zu werden anfängt, rasch eindampft und das sich ausscheidende krystallinische Salz möglichst heifs von der (salpeters. Kali und Chlorkalium gelöst haltenden) Flüssigkeit abfiltrirt, nach dem Erkalten mit concentrirter Chlorammoniumlösung und dann mit Alkohol auswascht und

Ruthenium-Verbindungen.

Ruthenium-Verbindungen.

durch Umkrystallisiren reinigt. Dieses Doppelsalz scheint dimorph zu sein (einmal wurde es in mikroscopischen sechsseitigen Säulen mit zugespitzten Enden erhalten, sonst in gröfseren Regulär-Octaëdern); es ergab bei nochmaliger Analyse die oben angegebene Formel; es löst sich unter den analog zusammengesetzten Doppelsalzen der Platinmetalle am leichtesten in Wasser, ist unlöslich in Alkohol, von bitterem Geschmack. Seine wässerige Lösung bleibt auf Zusatz von Aetzkali roth (Unterschied von Rhodiumlösung), wird erst beim Erhitzen hellgelb und scheidet dann erst nach stärkerem Concentriren Oxyd (stets unvollständig, bei Ueberschufs von Kali gar Nichts) aus; kohlens. Kali und Natron wirken ganz so wie Aetzkali; Ammoniak wirkt anfangs wie Kali, aber beim Concentriren scheidet sich als isabellfarbener Niederschlag die Chlorverbindung einer später zu beschreibenden ammoniakhaltigen Ruthenblase aus; salpeters. Silberoxyd giebt einen rothen Niederschlag (wie bei Rhodium), salpeters. Quecksilberoxyd einen hellgelben Niederschlag, essigs. Bleioxyd keine Reaction (wie bei Osmium), Jodkalium nach einiger Zeit braune Färbung, Ferrocyankalium macht die Lösung erst beim Erhitzen dunkelbraun und undurchsichtig, Schwefelcyankalium färbt sie beim Erhitzen dunkelblau, Zinnchlorür giebt einen (später dunkler werdenden) hellgelben Niederschlag, Gerbsäure färbt die Flüssigkeit braun und beim Erhitzen schwarzbraun, Schwefelwasserstoff fällt erst nach längerer Zeit oder beim Erhitzen das Ruthenium unvollständig als braunes Schwefelruthenium RuS_2, gelbgewordenes Schwefelammonium fällt aus der Lösung einen Theil des Rutheniums sogleich als gelbbraunes Schwefelruthenium, den Rest vollständig nach Zusatz einer Säure. Wird das Doppelsalz bis zum beginnenden Glühen erhitzt, so wird es unter Verlust von Chlor und Freiwerden von etwas Ruthenium zu Sesquichlorürsalz.

Bezüglich der der Osmiumsäure entsprechenden Rutheniumverbindung RuO_4, welche Claus als *Ruthenhyper-*

Ruthenium-Verbindungen.

säure (1) bezeichnet, theilt Derselbe seine früheren Wahrnehmungen mit, welche ihm die Existenz einer solchen Verbindung wahrscheinlich machten, und den von ihm jetzt eingeschlagenen Weg zur Darstellung derselben. 3 Grm. Ruthenium wurden mit 24 Grm. Aetzkali und 8 Grm. salpeters. Kali im Silbertiegel bis zum schwachen Glühen zusammengeschmolzen, die ausgegossene Schmelze in 48 Grm. Wasser gelöst, die ungeklärte Lösung in eine tubulirte Retorte gegossen, an deren Hals eine lange, durch eine Kältemischung abgekühlte Glasröhre angepafst war (das Ende dieser Röhre mündete in einen geräumigen, etwas Kalilauge enthaltenden Ballon), der Tubulus der Retorte mit einem Chlorentwickelungsapparate verbunden, so dafs ein rascher Strom von Chlorgas durch die Flüssigkeit strich; es wurde hierbei in der Retorte so viel Wärme entwickelt, dafs die entstehende Ruthenhypersäure sich verflüchtigte und zuerst in der Wölbung der Retorte, dann in der vorgelegten Glasröhre sich als krystallinische gelbe Masse verdichtete (die spätere Destillation des Rückstands in der Retorte gab noch eine wässerige Lösung der Ruthenhypersäure; ein Theil des Rutheniums blieb als Sesquioxydul zurück). Die so erhaltene feuchte Krystallmasse ergab, das darin enthaltene Ruthenium als RuO_4 berechnet, einen Gehalt an 13 bis 14 pC. Wasser und $^1/_2$ pC. Chlor; frei von beiden Beimengungen wird die Ruthenhypersäure erhalten durch Uebergiefsen der gelben Krystallmasse in einem Probirgläschen mit wenig Wasser, Erhitzen in heifsem Wasser wo sie zu einem grofsen Tropfen schmilzt, welcher bei dem Abkühlen in kaltem Wasser krystallinisch erstarrt und nun zwischen Fliefspapier trocken geprefst werden

(1) Claus betrachtet diese Verbindung als zu den eigentlichen Säuren in derselben Beziehung stehend wie die Hyperoxyde zu den Oxyden, und wählte hiernach die Benennung; er ist auch der Ansicht, die osmige Säure OsO_3 sei richtiger als Osmiumsäure, die Osmiumsäure OsO_4 als Osmiumhypersäure zu benennen.

Rutheniumverbindungen.

kann; der Rutheniumgehalt des so gewonnenen Präparats entsprach nahezu der Formel RuO_4. — Die Ruthenhypersäure wird in der oben angegebenen Weise als feuchte goldgelbe krystallinische Masse erhalten, in welcher einzelne glänzende rhombische Prismen bemerkbar sind; sie ist sehr flüchtig und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur; ihr Dampf ist goldgelb; der Geruch erinnert an den der salpetrigen Säure; der Dampf greift die Lungen heftig, nicht aber die Augen an; der Geschmack ist unbedeutend, nur zusammenziehend; der Siedepunkt scheint nur wenig höher als 100° zu sein; das spec. Gew. ist gröfser als das der Schwefelsäure. In feuchtem Zustand und in Lösung zersetzt sich die Ruthenhypersäure schon nach einigen Stunden von selbst unter Schwärzung und Reduction zu Sesquioxydul, und schwärzt sie die meisten organischen Körper (bei dem Auspressen der festen Säure zwischen Fliefspapier schwärzt sie dieses so lange sie noch Feuchtigkeit enthält, nachher nicht mehr, aber sofort wieder nach Anhauchen); namentlich durch Alkohol wird eine solche Lösung leicht reducirt; die von Wasser befreite Säure ist beständiger; eine viel Chlor enthaltende wässerige Lösung erhält sich im Dunkeln während mehrerer Tage ohne Zersetzung, wird aber selbst im zerstreuten Lichte rasch zersetzt. In Wasser ist die feste Säure ziemlich schwer löslich und löst sie sich sehr langsam auf. Bei Zusatz von sehr concentrirter Kalilauge zu fester Ruthenhypersäure erfolgt starke Wärmeentwickelung, Schmelzen und theilweise Verflüchtigung der Säure; unter dunklerer Färbung bildet sich endlich ruthens. Kali. Hinsichtlich des Verhaltens einer Lösung der Ruthenhypersäure gegen Reagentien wurde Folgendes festgestellt: Auf Zusatz von Kali verschwindet der Geruch der Säure nicht, aber unter dunklerer Färbung entsteht allmälig ruthens. Kali; auf Zusatz von wenig Ammoniak tritt dunklere Färbung ein, auf Zusatz von mehr eine violettrothe, bald unter Bildung eines gelbbraunen Niederschlags in Gelbbraun

übergehende (in der Lösung scheint eine ammoniakhaltige Ruthenbase, wahrscheinlich die unten zu besprechende, enthalten zu sein); Salzsäure färbt die Lösung der Ruthenhypersäure dunkler, ohne ihren Geruch zum Verschwinden zu bringen (Kali bringt in dieser Mischung keinen Niederschlag hervor), aber bei dem Erhitzen der Flüssigkeit wird dieselbe rasch unter Verflüchtigung von Chlor und etwas Ruthenhypersäure zu einer Lösung von Rutheniumsesquichlorür; schweflige Säure färbt die Lösung erst schön purpurroth, dann beim Erhitzen violettblau; Gerbsäure fällt die Lösung braun; Schwefelwasserstoff bewirkt allmälig (zuerst ist die überstehende Flüssigkeit rosenroth gefärbt) vollständige Fällung des Rutheniums in Form eines sammtschwarzen Oxysulfurets (dieses ergab wechselnde Zusammensetzung, je nach der Dauer der Einwirkung von Schwefelwasserstoff; bei dem Trocknen bei 100° erglimmt es plötzlich und verbrennt unter Entwickelung von schwefliger Säure zu Schwefelwasserstoff). Ruthenium-Verbindungen.

Claus macht noch vorläufige Mittheilungen über eine *ammoniakalische Rutheniumbase.* Eine solche läfst sich auf dem von ihm früher (1) eingeschlagenen Wege durch Behandeln der Chlorverbindungen der Platinmetalle mit Ammoniak nicht erhalten, weil dabei fast alles Ruthenium als Sesquioxydul niedergeschlagen wird; wohl aber aus dem Ammoniumrutheniumchlorid $RuCl_2, NH_4Cl$, dessen Lösung durch Ammoniak nicht gefällt wird. Eine solche Lösung bleibt nach Zusatz von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur tief roth, aber beim Erhitzen wird sie hellgelb und bei stärkerem Concentriren scheidet sich ein gelber Niederschlag ab; wird der beim Eindampfen zur Trockne bleibende Rückstand zerrieben mit 70procentigem Alkohol digerirt, so wird Chlorammonium gelöst und es bleibt ein isabellgelber krystallinischer Rückstand, die

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 433.

Chlorverbindung einer Rutheniumbase, $2NH_3Ru, Cl + 3HO$. Dieses Salz, welches sich durch Auflösen des rohen Productes in ammoniakhaltigem Wasser und vorsichtiges Abdampfen in gelinder Wärme in gröfseren rhombischen Tafeln erhalten läfst, schmeckt salzig-zusammenziehend, löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, reagirt ganz neutral, zersetzt sich beim Erhitzen (bei 120° wird es noch nicht zersetzt) unter Verflüchtigung von Ammoniak, Chlorammonium und Wasser und Hinterlassung von reinem Ruthenium; wird seine Lösung mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd digerirt, so erhält man eine gelbe, stark alkalisch reagirende, äufserst ätzend schmeckende und die Schleimhaut des Mundes angreifende Lösung der Base $2NH_3Ru, O$, welche im leeren Raume über Schwefelsäure eine poröse gelbe, aus kleinen Krystallflittern bestehende, stark hygroscopische, Kohlensäure aus der Luft mit Begierde anziehende Masse hinterläfst.

Osmium-Verbindungen.

Zur Vergleichung mit dem Verhalten einer Lösung von Ruthenhypersäure gegen Schwefelwasserstoff untersuchte Claus auch das einer Osmiumsäurelösung. Er fand, dafs bei der Fällung reiner Osmiumsäurelösung mit Schwefelwasserstoff der Niederschlag weniger Schwefel enthält, als der Formel OsO_4 entspricht, letztere Verbindung sich aber erhalten (oder die Bildung eines Oxysulfurets vermeiden) läfst, wenn man die Osmiumsäurelösung vor der Lösung mit Salzsäure versetzt (die Salzsäure wirkt auf die Osmiumsäure nicht reducirend, während sie die Ruthenhypersäure zu Sesquichlorür reducirt). — Bezüglich Gibbs und Genth's (1) Wahrnehmung, dafs die von Fremy früher erhaltene und als eine Verbindung von Chlorammonium und Osmiamid betrachtete gelbe Substanz die Chlorverbindung einer ammoniakalischen Osmiumbase ist, fand Claus, dafs diese gelbe Substanz bei der Be-

(1) Jahresber. f. 1858, 214.

handlung mit Silberoxyd eine gelbe, alkalisch reagirende Flüssigkeit giebt, welche kein freies Ammoniak enthält, Kohlensäure aus der Luft anzieht und Säuren vollständig neutralisirt. Claus hält es nicht für wahrscheinlich, dafs die Zusammensetzung der gelben Substanz, wie sie Fremy angab ($NH_4Cl + OsO_2, NH_2$) und Gibbs und Genth annehmen ($2NH_3 \frown OsO_2, Cl$), richtig sei; wahrscheinlicher enthalte die gelbe Substanz 2 At. Wasserstoff mehr und sei ihre Formel $2NH_3Os, Cl + 2HO$. Osmium-Verbindungen.

Organische Chemie.

Allgemeines. Constitution der organ. Verbindungen.

Martens (1) hat in einer Abhandlung „über die Verschiedenheiten in dem Character der multiplen Radicale und der dualistisch zusammengesetzten Verbindungen" namentlich für organische Verbindungen seine Ansichten bezüglich der Bildung und der Constitution derselben dargelegt und zu zeigen gesucht, daſs die Betrachtung der organischen Verbindungen gemäſs der Typentheorie für die Repräsentation des Verhaltens derselben weit weniger geeignet sei, als die Betrachtung dieser Verbindungen gemäſs der electrochemisch-dualistischen Theorie. Seine Abhandlung läſst sich nicht im Auszuge wiedergeben und wir können nur auf sie verweisen.

Classification der organ. Verbb.

Schiel (2) hat seinen Antheil an der Einführung des Begriffs der Homologie in die Chemie reclamirt, namentlich zuerst die Existenz progressiver, dann von **Gerhardt** homolog genannter Reihen in der organischen Chemie erkannt und eine allgemeine Formel für die Bezeichnung der Glieder einer Reihe gebraucht, ferner die Anwendbarkeit der Reihen behufs der Classification organischer Körper und der Beurtheilung ihrer Beziehungen zu einander gezeigt, und dann die von **Kopp** für Methyl- und Aethylverbindungen aufgefundene Siedepunktsregel-

(1) Instit. 1859, 67. — (2) In der S. 24 angef. Abhandl.

mäßsigkeit über die ganze Reihe der Alkohole ausgedehnt zu haben. Classification der organ. Verbb.

Weltzien (1) hat eine systematische Zusammenstellung sämmtlicher organischer Verbindungen gegeben, nach einem Systeme, welches als eine Entwickelung der schon von Laurent und L. Gmelin gebrauchten Classification betrachtet werden kann, wobei aber der Atomigkeit der Radicale Rechnung getragen und die Gerhardt'sche typische Schreibweise mit mehrfachen Modificationen angewendet wurde. Diese Zusammenstellung läßst die Beziehungen eines Körpers zu den Verbindungen die mit ihm in derselben Reihe stehen, seine Homologien und Isomerien leicht erkennen; den Formeln der Verbindungen ist eine kurze Beschreibung derselben und die Angabe der procentischen Zusammensetzung beigefügt.

Eine ausführliche Abhandlung von J. Wislicenus (2) hat die Theorie der gemischten Typen zum Gegenstand. Der Verfasser versucht namentlich für die s. g. intermediären Verbindungen mehratomiger Radicale Formeln aufzustellen, die als Reactionsformeln auch zugleich Ausdruck des nach den Gesetzen der Aequivalenz zu Stande gekommenen Ausgleiches der chemischen Differenz zwischen den constituirenden Radicalen des Molecules seien. Ein Auszug aus dieser Abhandlung läßst sich nicht wohl geben, und wir verweisen auf sie.

Nur in kurzem Abrisse liegen uns Andeutungen über eine systematische Nomenclatur der organischen Verbindungen vor, welche G. C. Foster (3) für zweckmäßsig hält. Die neu vorgeschlagene Nomenclatur hat eine Classification nach der Typentheorie (nach einer Modification der Gerhardt'schen) zur Grundlage. Einatomige Radi- Nomenclatur der organ. Verbb.

(1) Systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen; Braunschweig 1860. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 96. — (3) Rep. 27. Br. Assoc. f. 1857, Not. and Abstr. 45.

cale sollen auf *yl* (C_6H_5 = Tetrexyl), zweiatomige auf *en* (C_7H_6 = Pentepten), dreiatomige auf *is* (C_3H_5 = Tritis) endigend bezeichnet werden, das Nitrid eines einatomigen Radicals auf *ylia* (C_6H_7N = Tetrexylia), das eines zweiatomigen auf *enia* (C_2H_5N = Deutenia) und das eines dreiatomigen auf *isia* (C_2H_3N = Deutisia) endigen, *a*, *e*, *i* u. s. w. den Ersatz von H_2 durch O, von H_4 durch O_2 u. s. w. ausdrücken (C_2H_5 = Deutyl, C_2H_3O = Deutayl; C_2H_4 = Deuten, C_2O_2 = Deuteën) und in ähnlicher Weise, so daſs die Benennung die Zusammensetzung erkennen läſst, für Säuren u. a. verfahren werden.

Cyanverbindungen. Cyanbildung.

Nach L. C. le Voir (1) findet Cyanbildung statt beim Verbrennen von ammoniakhaltigem Leuchtgas über einem Metalldrahtnetz oder in einem Röhrenlämpchen, nicht aber in einem Argand'schen Brenner aus Porcellan.

Possoz (2) giebt an, daſs sich aus thierischen Stoffen mit ätzendem oder kohlens. Natron viel weniger Cyan erzeuge als mit Kali, was er davon ableitet, daſs das Natron viel schwieriger als das Kali zu Metall reducirt werde. Um beim Ueberleiten von Stickgas über mit kohlens. Alkali getränkte Kohle dieselbe Menge von Cyanür zu erhalten, müsse man bei kohlens. Natron viel stärker erhitzen, als bei Anwendung von kohlens. Kali.

Cyansäure (Allophansäure-Verbb.).

A. Baeyer (3) hat das Verhalten der Cyansäure gegen zwei mehratomige Alkohole, Glycerin und Glycol,

(1) J. pr. Chem. LXXVI, 445; Dingl. pol. J. CLIII, 466; Chem. Centr. 1859, 637. — (2) Ann. ch. phys. [3] LVI, 301; bezüglich des hier über Oxalsäurebildung Mitgetheilten vgl. Jahresber. f. 1858, 242. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 156; Anzeige der Resultate Instit. 1859, 156, wo sich auch Bemerkungen von Stas und de Koninck über die von Baeyer aufgestellten Formeln finden.

untersucht. Das *Glycerin* absorbirt den Cyansäuredampf mit Leichtigkeit und verwandelt sich in eine klebrige Masse, welche (nach dem Waschen mit etwas kaltem Alkohol) sich in heifsem Alkohol unter Zurücklassung von etwas Cyamelid auflöst und beim Erkalten in harten Krusten krystallisirt, die aus kleinen durchscheinenden Warzen bestehen. Diese Verbindung ist allophans. Glycerin, $C_{10}H_{10}N_2O_{10}$. Sie ist geruch- und geschmacklos, löst sich langsam aber reichlich in Wasser und ziemlich leicht in kochendem Alkohol; sie schmilzt bei 160° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelatinösen Masse erstarrt; in höherer Temperatur entwickelt sich, unter Bräunung, sehr viel kohlens. Ammoniak und der Geruch nach verbranntem Horn. Verdünnte Säuren sind in der Kälte ohne Einwirkung, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure entwickeln Kohlensäure. Die klare Lösung in Barytwasser setzt nach kurzer Zeit kohlens. Baryt ab; nach dem Erhitzen damit enthält die Lösung nur Harnstoff und Glycerin. Mit alkoholischer Kalilösung erzeugt die Glycerinverbindung eine klebrige, sich langsam lösende Masse; die Lösung setzt nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle ab, welche äthylkohlens. Kali zu sein scheinen. Cyansäure (Allophansäure-Verbb.).

Glycol absorbirt die Dämpfe der Cyansäure noch energischer als das Glycerin, wefshalb das Gefäfs während der Reaction abzukühlen ist. Die gebildete weifse feste Masse krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden Blättern. Sie ist allophans. Glycol, $C_8H_8N_2O_8$, welches in Alkohol und Wasser löslicher ist als die Glycerinverbindung. Es ist ebenfalls geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 160°, erstarrt wieder krystallinisch und entwickelt in höherer Temperatur kohlens. Ammoniak nebst einer dicken Flüssigkeit, während wenig Cyanursäure zurückbleibt. Gegen concentrirte Säuren, Barythydrat und alkoholische Kalilösung verhält es sich wie das allophans. Glycerin. Die Bildung beider Körper entspricht der des

Cyansäure (Allophansäure-Verbb.).

allophans. Aethyls. Zwei Mol. Cyansäure vereinigen sich immer mit einem Mol. Alkohol, mag dieser nun 1-, 2- oder 3atomig sein.

$$2\,C_2NHO_2 + C_4H_6O_2 = C_8H_8N_2O_6 \quad \text{allophans. Aethyl}$$
$$2\,C_2NHO_2 + C_4H_6O_4 = C_8H_8N_2O_8 \quad \text{„ Glycol}$$
$$2\,C_2NHO_2 + C_6H_8O_6 = C_{10}H_{10}N_2O_{10} \quad \text{„ Glycerin.}$$

Gegen die in den nachstehenden Formeln

Allophans. Aethyl	Allophans. Glycol	Allophans. Glycerin
$\left.\begin{array}{r}C_4H_3N_2O_4\\C_4H_5\end{array}\right\}O_2$	$\left.\begin{array}{r}C_4H_3N_2O_4\\C_4H_4\\H\end{array}\right\}O_4$	$\left.\begin{array}{r}C_4H_3N_2O_4\\C_6H_5\\H_2\end{array}\right\}O_6$

ausgedrückte Constitution dieser Verbindungen spricht nach Baeyer einerseits der Umstand, dafs danach die Cyansäure mit Glycol und Glycerin nur basische, dem einfach-essigs. Glycol und Monoacetin entsprechende Aether bilde, andererseits das vom allophans. Aethyl (scheinbar) verschiedene Verhalten gegen Alkalien. Baeyer vergleicht dieselben mit der Cyanursäure, mit den Formeln:

Cyanursäure		Allophans. Aethyl	Allophans. Glycol
$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}Cy\\H\end{array}\right\}O_2\\\left.\begin{array}{r}Cy\\H\end{array}\right\}O_2\\\left.\begin{array}{r}Cy\\H\end{array}\right\}O_2\end{array}$ oder	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\H\\C_2O_2\end{array}\right\}N\\\left.\begin{array}{r}H\\C_2O_2\end{array}\right\}N\\\left.\begin{array}{r}C_2O_2\end{array}\right\}N\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}Cy\\H\end{array}\right\}O_2\\\left.\begin{array}{r}Cy\\H\end{array}\right\}O_2\\\left.\begin{array}{r}C_4H_5\\H\end{array}\right\}O_2\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\H\\C_2O_2\end{array}\right\}N\\\left.\begin{array}{r}H\\C_2O_2\end{array}\right\}N\\\left.\begin{array}{r}C_4H_4\\H\end{array}\right\}O_4\end{array}$

In gleicher Weise wie auf Alkohole wirkt die Cyansäure auch auf andere, diesen wenig ähnliche Körper ein. So verwandelt sich Eugensäure (Nelkensäure) mit Cyansäuredampf in eine aus Alkohol leicht in langen Nadeln krystallisirbare Masse, *Eugenallophansäure* von der Formel $C_{24}H_{14}N_2O_8$. Diese ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Alkohol und in Aether, geruch- und geschmacklos, luftbeständig, von concentrirten Säuren zersetzbar. Mit Barytwasser zersetzt sie sich in eugens. und allophans. Baryt. Mit alkoholischer Kalilösung scheint sie kein allophans. Kali zu geben. Beim Erhitzen zerfällt sie in Eugensäure und Cyanursäure. Baeyer deutet weiter an, dafs die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindungen der Allophansäure (auch mit solchen Kör-

pern, welche für sich nur schwierig krystallisiren) die krystallinische Form annehmen, dazu benutzt werden könne, um solche Körper, deren physikalische Eigenschaften die Untersuchung erschweren, in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen. — Mit Valerianaldehyd und Cyansäure hat Baeyer eine der Trigensäure von Liebig und Wöhler entsprechende Verbindung $C_{14}H_{13}N_{3}O_{4}$ dargestellt, welche sich nach der Gleichung : $C_{10}H_{10}O_{2} + 3\,C_{2}HNO_{2} = C_{2}O_{4} + C_{14}H_{13}N_{3}O_{4}$ bildet. Er betrachtet die Trigensäure und diese neue Verbindung als Cyanursäure, in welcher das Radical Carbonyl durch $C_{4}H_{4}$ oder $C_{10}H_{10}$ ersetzt ist (1).

Cyanursäure. J. G. Gentele (2) bespricht seine Ansicht über die Constitution der Cyanursäure, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Verbindungen des Cyanquecksilbers. Nach Xylander (3) krystallisiren aus Auflösungen von Quecksilbercyanid und verschiedenen salpeters. Salzen bei Ueberschuſs der letzteren Doppelsalze heraus, welche alle in dem Fall die Formel $MO, NO_{5} + 2\,HgCy + 7\,HO$ haben, wenn das Metall des salpeters. Salzes Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink oder Cadmium ist. Das Mangan bildet auſserdem noch ein zweites Salz, $MnO, NO_{5} + HgCy + 5\,HO$; diesem entsprechend ist das Kupfersalz, $CuO, NO_{5} + HgCy + 5\,HO$, zusammengesetzt. Diese Salze lösen sich nicht ohne Zersetzung in Wasser, wohl aber in Alkohol. Fixe Alkalien fällen daraus kein Quecksilberoxyd, zum Beweis, daſs die Salze das Quecksilber an

(1) Baeyer empfiehlt zur Darstellung der Cyansäure statt einer Retorte die Anwendung eines rechtwinkelig umgebogenen und so in dem Verbrennungsofen liegenden Verbrennungsrohrs, daſs das Knie noch erhitzt werden kann. Fängt man nun von diesem an das Rohr langsam zu erhitzen, so erleidet man weniger Verlust durch Bildung von Cyamelid, namentlich wenn gleichzeitig ein langsamer Strom von Kohlensäure über die Cyanursäure geleitet werden kann. — (2) J. pr. Chem. LXXVIII, 142. — (3) Aus Oefvers. af Acad. Förhandl. 1859, 281 in J. pr. Chem. LXXIX, 379.

Cyan gebunden enthalten. Mit salpeters. Bleioxyd, -Uranoxyd und -Wismuthoxyd bilden sich solche Doppelsalze nicht, wohl aber bildet Quecksilbercyanid mit chlors. Kupferoxyd und auch mit molybdäns. Ammoniak krystallisirbare Verbindungen, von welchen die erstere, ähnlich dem Knallquecksilber, explosiv ist.

Die Verbindung des salpeters. Silberoxyds mit Cyanquecksilber, $AgO, NO_5 + HgCy$, krystallisirt nach H. Hahn (1) rhombisch, in der Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . 0P . P$; Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,647 : 1 : 0,446; $\infty P : \infty P$ = 114°10′ und 65°50′, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ an der Hauptaxe = 131°50′. Die Krystalle sind spaltbar parallel $\infty \breve{P} \infty$ und parallel ∞P.

Cyankupferkalium. Nach H. Buignet (2) entsteht beim Zumischen einer Auflösung von schwefels. Kupferoxyd zu einer solchen von Cyankalium ein anfangs wieder verschwindender gelbgrüner Niederschlag von Kupfercyanid CuCy. Eine Bildung von Kupfercyanür Cu_2Cy unter Cyanentwickelung, wie sie von L. Gmelin (3) beobachtet ist, findet nur dann statt, wenn man das Cyankalium zur Lösung des Kupfersalzes fügt. Aus der Auflösung des in Wasser vertheilten Kupfercyanids in Cyankalium schieſsen beim Verdunsten weiſse rhomboëdrische Krystalle des Doppelcyanürs CuCy, KCy an. Dieses Salz löst sich in $^3/_4$ seines Gewichts Wasser von 15°, in $^1/_8$ bei der Siedehitze; der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist etwa 120°; die farblose Lösung wird weder durch Alkalien gefällt noch durch Ammoniak gefärbt.

Rammelsberg, welcher schon früher (4) die Existenz von wenigstens drei Verbindungen von Cyankalium mit Kupfercyanür — KCy, Cu_2Cy (*A*), 2 KCy, 3 Cu_2Cy (*B*)

(1) Arch. Pharm. [2] XCVII, 41. — (2) J. pharm. [3] XXXV, 168; Rép. chim. pure I, 489. — (3) Handbuch der Chemie, 4. Aufl., IV, 403. — (4) Pogg. Ann. XLII, 124 (Berzelius' Jahresber. XVIII, 165), LXXIII, 117 (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 478).

und 3KCy, Cu_2Cy (*C*) — dargethan hatte, hat zwei dieser Verbindungen jetzt (1) in deutlicheren Krystallen erhalten und seine früheren Angaben (2) bezüglich der Formen derselben berichtigt. Bei successivem Eindampfen einer mit Cyankalium bis zum Verschwinden des Niederschlages versetzten Lösung von essigs. Kupferoxyd schiefst das schwerlösliche und durch Wasser zersetzt werdende Salz *A* immer zuerst an, das Salz *C* zuletzt, und die mittleren Anschüsse sind ein Gemenge beider Salze, das durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Cyankalium vollständig in das Salz *C* übergeführt werden kann. Das Salz *A*, welches Rammelsberg früher als anscheinend rhombische Krystalle bildend beschrieb, ist monoklinometrisch; an der oft in der Richtung der Orthodiagonale prismatisch verlängert ausgebildeten Combination 0P . + 2P∞ . — 2P∞ . ∞P . — P . (P∞) ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 94°30′, 0P : — P = 131°54′, 0P : ∞P = 99°25′, 0P : + 2P∞ = 105°25′, 0P : — 2P∞ = 126°13′, 0P : (P∞) = 136°46′, der Winkel der geneigten Axen = 77°8′. Auch die früher als rhomboëdrisch beschriebenen Krystalle des Salzes *C* sind monoklinometrische Combinationen ∞P . 0P . — P . (2P∞) mit den Neigungen ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 102°32′, 0P : ∞P = 102°10′, 0P : — P = 142°59′, 0P : (2P∞) = 130°57′. Cyankupferkalium.

Die Krystalle des *Baryumnickelcyanürs* NiCy, BaCy + 3HO sind nach Handl (3) monoklinometrische Combinationen ∞P . ∞P∞ . (P∞); ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 99°44′, (P∞) : (P∞) daselbst = 128°44′, ∞P∞ . (P∞) = 103°10′. — Krystalle von *Strontiumnickelcyanür*, NiCy, SrCy (+ xHO?), fand Handl (4) monoklinometrisch; an der Combination ∞P . ∞P∞ . Cyannickel-Doppelsalze.

(1) Pogg. Ann. CVI, 491; im Ausz. Rép. chim. pure I, 400. — (2) Jahresber. f. 1853, 402. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXII, 246. — (4) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 387.

0P. — P bestimmte er die Neigung ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 67°39′, — P : — P = 99°37′, 0P : ∞P = 96°12′, 0P : ∞P∞ = 101°11′, 0P : — P = 141°50′.

Cyanplatin-Verbindungen.

Das Gmelin'sche Kaliumplatincyanür, welches den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Platindoppelcyanüre bildet, erhält man nach W. Knop (1) bei größeren Mengen am sichersten aus Platinchlorür und Cyankalium. Zur Bereitung kleinerer Mengen erhitzt man Platinchlorid mit einem geringen Ueberschuſs von unterschwefligs. Natron zum Sieden, bis die Lösung tief braunroth geworden ist, verdünnt unter Zusatz von viel Salzsäure stark mit Wasser und digerirt einige Zeit. Das ausgeschiedene braune Schwefelplatin erhitzt man, nach dem Auswaschen, mit Kalilauge unter Zusatz von Cyankalium und verdunstet die klare gelbe oder bräunliche Lösung, wo das Salz auskrystallisirt.

G. Werther (2) hat das rothe und das gelbe Magnesiumplatincyanür, deren Zusammensetzung von Schafarik (3) und von Weselsky (4) ermittelt wurde, nochmals bezüglich des Wassergehalts untersucht. Der Wassergehalt des rothen Salzes beträgt 7 Atome. Die Formel MgCy, PtCy + 7 HO verlangt 27,9 pC.; gefunden wurden 27,47 pC. Bei 150° entweichen 5 Atome und es bleibt das farblose Salz, MgCy, PtCy + 2 HO, welches erst bei 200 bis 230° völlig wasserfrei und orangegelb wird. — Das gelbe Salz läſst sich sicher nach den von Weselsky angegebenen Methoden darstellen, am schönsten durch Verdunsten der gesättigten alkoholischen Lösung über Schwefelsäure. Die ziemlich groſsen, langen und platten Prismen sind vollkommen luftbeständig und fluores-

(1) Chem. Centr. 1859, 17; Rép. chim. pure I, 249. — (2) J. pr. Chem. LXXVI, 186; Chem. Centr. 1859, 629; Chem. Gaz. 1859, 448. — (3) Jahresber. f. 1855, 439. — (4) Jahresber. f. 1856, 440.

ciren unter einem blauen Kobaltglas mit eben so intensiv grünem Licht, wie das Baryumplatincyanür, zeigen aber im diffusen Tageslicht nicht den bläulichen Flächenschiller, wie letzteres Salz. Sein Wassergehalt beträgt nicht 6, wie Weselsky angiebt, sondern nur 5 Atome, von welchen 3 bei 100 bis 150° entweichen. — Das rothe Salz mit 7 Atomen und das weifse mit 2 Atomen Wasser fluoresciren nicht, nur das mit 6 Atomen. Wenn man eine mit rothem Salz auf Papier aufgetragene Schrift über 50 bis 60° erwärmt, so erhält man daher ein negatives Resultat, weil schon bei dieser Temperatur die Umwandlung des gelben Salzes in weifses stattfindet.

Ueber die Fluorescenz des Magnesiumplatincyanürs hat auch C. B. Greifs (1) Mittheilungen gemacht.

Ferrocyanwasserstoff.

Nach Versuchen von A. Reimann und L. Carius (2) ist die blaue Verbindung, welche sich aus einer alkoholischen Lösung von Ferrocyanwasserstoff unter Sauerstoffaufnahme und unter Freiwerden von Cyanwasserstoff abscheidet, nichts anderes als Berlinerblau, $Cy_{18}Fe_6Fe_8 + 24HO$, dessen Bildung nach der Gleichung : $7(Cy_6Fe_2H_4) + O_4 = 24HCy + 4HO + Cy_{18}Fe_6Fe_8$ erfolgt. Dieses Berlinerblau ist demnach auch bei der Art der Färberei die färbende Substanz, wo die Faser, mit einer Lösung von Alaun, Blutlaugensalz und Schwefelsäure gebeizt, der Luft ausgesetzt wird. Von dem weifsen, an der Luft blau werdenden Niederschlage, welcher beim Kochen einer Lösung von Ferrocyanwasserstoff entsteht, vermuthen Reimann und Carius, er sei nicht Eisencyanür, sondern ein Ferrocyaneisenwasserstoff, nach der Gleichung :

$$2(Cy_6Fe_2H_4) - 6HCy = Cy_6Fe_2\left\{\begin{matrix}Fe_2\\H_2\end{matrix}\right..$$

Ferrocyankalium-Verbindungen.

Fr. Reindel (3) hat eine Anzahl von Doppelcyanüren dargestellt, welche sich den von ihm früher (4) beschrie-

(1) Pogg. Ann. CVI, 645. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 89; Chem. Centr. 1860, 191. — (3) J. pr. Chem. LXXVI, 342; Chem. Centr. 1859, 630. — (4) Jahresber. f. 1855, 438.

benen anschliefsen. Sie bilden sich durch Zersetzung von Ferrocyankaliumbaryum mit einem schwefelsauren Alkali : $Fe_2Cy_6, K_2Ba_2 + 2(AmO, SO_3) = Fe_2Cy_6, K_2Am_2 + 2(BaO, SO_3)$, oder durch Behandlung der Ferridcyanverbindungen Fe_2Cy_6, R_2M mit der Base MO bei Gegenwart v[illegible]el- oder Milchzucker : $Fe_2Cy_6, R_2M + MO = Fe_2Cy_6, R_2M_2 + O$, oder durch Digeriren der weifsen Verbindung Williamson's mit einer alkalischen Base : $Fe_2Cy_6, K_2Fe_2 + 2\,AmO = Fe_2Cy_6, K_2Am_2 + 2\,FeO$.

Ferridcyankalium.

Reindel giebt weiter an, dafs sich durch Einwirkung von saurem schwefels. Alkali auf Ferrocyankaliumbaryum bei Gegenwart eines Sauerstoff abgebenden Körpers, oder von Schwefelsäure und Braunstein auf Ferrocyankalium leicht Ferridcyankalium bilde.

Erhitzt man, nach R. Böttger (1), eine durch Aetzkali stark alkalisch gemachte Auflösung von Ferrocyankalium mit Bleihyperoxyd einige Zeit zum Sieden, so scheiden sich aus dem dunkelgelben Filtrat beim Verdampfen und Erkalten Krystalle von Ferridcyankalium ab, die durch einmaliges Umkrystallisiren rein werden.

Die Krystallform des *Ferridcyankaliums* hält Handl (2) mit Schabus (3) für rhombisch, und bestimmt, unter Zugrundelegung der von Letzterem gewählten Deutung der Flächen, an nur $\infty P \,.\, P$ (vollflächig) . $\bar{P}\infty$ zeigenden Krystallen für den makrodiagonalen Hauptschnitt die Neigungen $\infty P : \infty P = 75^0 21'$, $P : P = 111^0 20'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 102^0 39'$. Isomorph mit diesem Salze fand auch Handl das *Kobaltidcyankalium* und das *Manganidcyankalium*; bezüglich der Einzelnheiten verweisen wir auf die Abhandlung.

---

(1) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1857-1858, 49; J. pr. Chem. LXXVI, 238; Dingl. pol. J. CLI, 430. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXII, 246. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 359, auch Rammelsberg's krystallogr. Chemie 222 f.

Säuren u. dahin Gehöriges. Oxalsäure.

Schlofsberger (1) beobachtete die Bildung von Oxalsäure bei längerer Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol.

A. Geuther (2) hat Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6, und Einfach-Chlorkohlenstoff, C_4Cl_4, durch Behandlung mit Kalihydrat direct in Oxalsäure übergeführt. Die Umwandlung des Chlorkohlenstoffs C_4Cl_6 findet (aber stets sehr unvollkommen) nach der Gleichung: $C_4Cl_6 + 8(KO, HO) = C_4K_2O_8 + 6KCl + 8HO$ statt, wenn man 1 Aeq. des Chlorkohlenstoffs mit 8 Aeq. gepulverten Kalihydrats in einem zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Tage auf 210 bis 220° erhitzt. Der Chlorkohlenstoff C_4Cl_4 setzt sich, mit wenigstens 6 Aeq. Kalihydrat längere Zeit auf 200° erhitzt, leichter und vollständiger in Oxalsäure um, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, nach der Gleichung: $C_4Cl_4 + 6(KO, HO) = C_4K_2O_8 + 4KCl + 4HO + 2H$. Geuther erinnert hierbei an die Angabe von Berthelot (3), wonach sich bei Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf den Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 Oxalsäure erzeugt.

R. Böttger (4) beschrieb das Verhalten des oxals. Eisenoxyduls und -Zinnoxyduls zu einigen Säuren und Basen.

W. Heintz (5) zeigte durch neue, von Klofs ausgeführte Analysen, dafs die früher (6) von ihm für das basisch-oxals. Wismuthoxyd aufgestellte Formel $2(BiO_3, C_4O_6) + 3HO$ die richtige ist und dafs die von Souchay und Lenfsen (7) dafür gefundene Zusammensetzung, $BiO_3, C_4O_6 + 2HO$, darin ihren Grund habe, dafs dem basischen Salz noch neutrales beigemischt war, welches durch

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 247; N. Jahrb. Pharm. XII, 7. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 174; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 120; Ann. ch. phys. [3] LVII, 484. — (3) Jahresber. f. 1858, 395. — (4) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1857-1858, 50; J. pr. Chem. LXXVI, 238. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXI, 205; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 864. — (6) Pogg. Ann. LXIII, 90. — (7) Jahresber. f. 1858, 244.

heifses Wasser nur unvollständig in ersteres verwandelt werde.

Chevreul (1) digerirt oxals. Kalk, um ihn sicher zu erkennen, mit neutralem salpeters. Silberoxyd und Wasser, und zerlegt das gebildete und ausgewaschene oxals. Silberoxyd mit verdünnter Salzsäure. Aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit krystallisirt die Oxalsäure. Er giebt in einer weiteren Notiz (2) an, dafs der oxals. Kalk durch verdünnte Schwefelsäure vollkommen zerlegt werden könne, dafs durch Einwirkung von Salzsäure saurer oxals. Kalk gebildet werde, und dafs durch Ammoniak in der salzs. Lösung ein Niederschlag entstehe, der Ammoniak in chemischer Verbindung enthalte.

Oxamid. Liebig (3) hat folgende Bildungsweise von Oxamid aus Cyan beobachtet. Eine mit Aldehyd versetzte wässerige Lösung von Cyan bleibt beim Stehen an einem kühlen Ort wasserhell und setzt allmälig weifse Krusten von Oxamid ab. Alles Cyan scheint in diesen Körper überzugehen, dessen Bildung bei erneuerter Sättigung der Flüssigkeit mit Cyangas fortdauert, ohne dafs die Wirkung des Aldehyds geschwächt wird. Die vom Oxamid abfiltrirte Flüssigkeit mufs zur Abscheidung des Aldehyds lange im Sieden erhalten werden, und es setzt sich hierbei von neuem Oxamid ab, verschieden in der Form aber nicht in der Zusammensetzung von dem gewöhnlichen. Es scheint hiernach, als habe das Oxamid mit dem Aldehyd eine in der Siedehitze zersetzbare Verbindung gebildet. Auch das abdestillirende Aldehyd ist zum Theil verändert, sofern die zuletzt übergehende Portion nach Acroleïn roch. Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Oxamid ausgeschieden

(1) Compt. rend. XLVIII, 718; J. pharm. [3] XXXV, 334; Rép. chim. pure I, 345. — (2) Compt. rend. XLVIII, 969; Instit. 1859, 175; J. pharm. [3] XXXVI, 263; Rép. chim. pure I, 376. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 246; im Ausz. Rép. chim. pure II, 181; auch in der S. 281 angeführten Abhandlung S. 14.

hat, enthält neben oxals. Ammoniak noch eine in Alkohol lösliche und zwei darin unlösliche Substanzen in geringer Menge.

Bernsteinsäure.

Bernsteins. Strontian krystallisirt nach Handl (1) monoklinometrisch, in prismatischen Krystallen ∞P . ∞P∞ . (∞P∞) . 0P; es ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 30°12′, 0P : ∞P∞ = 158° ungefähr; die Krystalle sind stets Zwillinge, mit ∞P∞ als Zusammensetzungsfläche. *Bernsteins. Kobaltoxydul* krystallisirt auch monoklinometrisch, in der Combination ∞P . ∞Pn . (∞P∞) . 0P; es ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 113°36′, ∞Pn : ∞Pn daselbst = 136°38′, 0P : ∞P = 115° etwa. *Bernsteins. Manganoxydul* krystallisirt triklinometrisch. Die Zusammensetzung dieser Salze ist nicht angegeben.

Aethylbernsteinsäure.

W. Heintz (2) bestätigt die Angabe von Gerhardt und Chiozza (3), daſs sich die Anhydride zwei- und einbasischer Säuren nicht mit einander verbinden. Von der Vorstellung ausgehend, daſs durch Einführung des Acetyls in die Oxalsäure möglicherweise Weinsäure, Citronensäure oder Aepfelsäure sich bilden könnten, — welche Säuren nach ihrer Spaltung durch Kali die Radicale der Essigsäure und Oxalsäure enthalten —, untersuchte Heintz das Verhalten des Chloracetyls zu neutralem oxals. Kali und Bleioxyd. Er erhielt hierbei neben Chlormetall nur Essigsäureanhydrid und ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd (4). Bei der Einwirkung von Chloracetyl auf trockenen bernsteins. Baryt bildet sich unter schwacher

(1) Wien. Acad. Ber. XXXII, 254. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 70; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 286; Berl. Acad. Ber. 1859, 407; J. pr. Chem. LXXVIII, 149; Chem. Centr. 1859, 676; Rép. chim. pure II, 29. — (3) Jahresber. f. 1853, 392. — (4) A. Wurtz (Rép. chim. pure II, 29) bestätigt das negative Resultat auch für das saure oxals. Kali, aus welchem sich nach der Gleichung : $C_4H_3O_2$, Cl + C_4HKO_8 = KCl + $C_8H_4O_{10}$ wasserfreie Weinsäure bilden könnte.

Aethylbernsteinsäure.

Wärmeentwickelung Bernsteinsäure- und Essigsäureanhydrid. Dasselbe findet statt, wenn man Chlorsuccinyl (1) auf eine Mischung von essigs. Natron mit Aether einwirken läfst. Bei Behandlung dieser Umsetzungsproducte mit absolutem Alkohol entsteht, neben etwas bernsteins. Aethyl, eine neue Säure, die *Aethylbernsteinsäure*, die man leicht durch mehrstündiges Erhitzen des Bernsteinsäureanhydrids mit absolutem Alkohol rein erhält. Man vermischt dann die Lösung zur Abscheidung des Bernsteinsäureäthers mit Wasser, neutralisirt mit Barythydrat, verdunstet nach der Entfernung des Barytüberschusses mit Kohlensäure zur Trockne und behandelt mit absolutem Alkohol. Die Lösung wird mit etwas Aether versetzt, um allen bernsteins. Baryt abzuscheiden, und dann vollkommen mit Aether ausgefällt oder der Verdunstung überlassen, wo der äthylbernsteins. Baryt in kleinen Krystallen anschiefst. In derselben Weise lassen sich auch die Verbindungen der Aethylbernsteinsäure mit Kali, Natron und Kalk darstellen. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit nicht überschüssiger Schwefelsäure, Behandeln der eingetrockneten Masse mit Aether und Verdunsten der Lösung erhält man die Aethylbernsteinsäure als farblosen Syrup, der sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löst und ohne Zersetzung überdestillirt. Durch Destillation eines Gemenges gleicher Aequivalente Bernsteinsäure und Bernsteinsäureäther erhält man die Säure nicht. Die von Heintz analysirten äthylbernsteins. Salze haben alle die Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_4H_5, M\end{matrix}\right\} O_4$; sie sind wasserfrei. Die Säure selbst ist demnach $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_4H_5, H\end{matrix}\right\} O_4$. Das Silbersalz ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol und nicht krystallisirbar. Das Kali-, Natron-, Baryt-, Kalk-, Magnesia-, Manganoxydul-, Zinkoxyd- und Kupfer-

(1) Das Chlorsuccinyl erstarrt, nach Heintz, bei 0° zu tafel- oder blätterförmigen Krystallen.

oxydsalz sind leicht löslich in Wasser und in Alkohol, einige bilden zerfliefsliche gummiartige Massen, andere unbestimmbare Krystalle; das Natronsalz läfst sich in langen Nadeln, das Barytsalz in rhombischen Tafeln oder flachen prismatischen Krystallen erhalten. Das Barytsalz bildet sich auch beim Verdunsten einer Mischung von Bernsteinsäureäther mit Barytwasser; durch Erhitzen von Bernsteinsäurehydrat mit absolutem Alkohol entsteht aber weder Aethylbernsteinsäure noch Bernsteinsäureäther.

Erhitzt man, nach A. Riche (1), Korksäure mit überschüssigem Baryt, so tritt bei etwa 80° eine lebhafte Einwirkung ein und es destillirt eine Flüssigkeit über, deren bei 76° siedender Antheil der Formel $C_{12}H_{14}$ entspricht. $C_{16}H_{14}O_8 + 4BaO = C_{12}H_{14} + 4(BaO, CO_2)$. Die Dampfdichte dieses Kohlenwasserstoffs wurde = 3,17 gefunden (berechnet 2,97); das spec. Gew. ist = 0,671 bei 26°. Er riecht schwach aromatisch, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, und verwandelt sich mit Chlor, Brom oder Jod behandelt unter Entwickelung der Wasserstoffsäuren in klebrige Substanzen. Concentrirte Salpetersäure entwickelt rothe Dämpfe, ohne sich mit dem Kohlenwasserstoff zu mischen. Riche hält es für wahrscheinlich, da der Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$ bei 30° siedet, dafs der neue Kohlenwasserstoff einer Reihe angehöre, die mit der Sumpfgasreihe isomer sei. Die Oenanthylsäure liefere beim Erhitzen mit überschüssigem Baryt ein constant bei 55° siedendes Product; das ebenfalls isomere Aethylbutyl, C_4H_5, C_8H_9, siedet bei 62°. Korksäure.

Liebig (2) hat gezeigt, dafs sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker oder Gummi Wein- Weinsäure.

(1) Compt. rend. XLIX, 304; Instit. 1859, 280; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 105; Chem. Centr. 1859, 885. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 1; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 449; Rép. chim. pure II, 128; J. pr. Chem. LXXIX, 129; Anzeige des Resultats Ann. Ch. Pharm. CXI, 256; J. pr. Chem. LXXVIII, 124; Compt. rend. XLIX, 341; Chem. Centr. 1860, 179.

Weinsäure. säure bildet. Erwärmt man Milchzucker mit 2,5 Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und 2,5 Th. Wasser gelinde, so erfolgt bald eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure und Zersetzungsproducten der Salpetersäure und es scheidet sich nach und nach eine reichliche Menge von Schleimsäure ab. Verdünnt man nun mit dem gleichen Vol. Wasser und erhält das Filtrat mit $^1/_4$ der verwendeten Salpetersäure in schwachem Sieden, so erzeugt sich eine neue Menge Schleimsäure, im Ganzen nicht mehr als 33 pC. des Milchzuckers. Die gelbliche Mutterlauge liefert beim Verdunsten einen sauren, häufig noch unter 100° braun oder schwarz werdenden Syrup; beim Sieden im verdünnten Zustande entwickelt dieselbe fortwährend Kohlensäure neben wenig Stickoxydgas und färbt sich ebenfalls, wenn nicht von Neuem Salpetersäure zugefügt wird, dunkelbraun. Die gleiche Farbe nimmt die Mutterlauge der Schleimsäure und die damit vereinigten Waschwasser beim Uebersättigen mit Kalilauge an. Erhält man aber die verdünnte Flüssigkeit unter fortdauerndem Zusatz von etwas Salpetersäure im Sieden, so ist nach 18 bis 24 Stunden die dunkle Färbung beim Uebersättigen mit Kali kaum mehr bemerkbar. In diesem Zeitpunkt enthält die Flüssigkeit eine reichliche Menge von Weinsäure. Sättigt man die eine Hälfte derselben nach gelindem Verdampfen mit Kali, so krystallisirt nach dem Zumischen der anderen Hälfte über Nacht Weinstein heraus, dem bisweilen nadelförmige Krystalle von zuckers. Kali beigemengt sind. Liebig hat aus dem so erhaltenen Weinstein Seignettesalz und Brechweinstein dargestellt und durch Analyse des zweifach-weins. Kali's und des Silbersalzes die Zusammensetzung der Säure festgestellt. Auch aus arabischem Gummi entsteht bei gleicher Behandlung Weinsäure, jedoch in geringerer Menge als aus Milchzucker. Aus Traubenzucker und Rohrzucker wurde keine Weinsäure, sondern nur Zuckersäure zu wenigen Procenten erhalten. Ueber die Frage, ob sich hierbei

Weinsäure und Zuckersäure gleichzeitig, oder Zuckersäure zuerst und aus dieser dann Weinsäure bilde, spricht sich Liebig vermuthungsweise für letzteres aus, sofern bei der Darstellung von zuckers. Kali um so weniger weins. Kali erhalten wird, je reichlicher die Menge des ersteren Salzes ausfällt. Aufser Schleimsäure, Weinsäure und Zuckersäure wird durch die Wirkung der Salpetersäure auf den Milchzucker auch Oxalsäure gebildet. Unmittelbar nach der Abscheidung der Schleimsäure ist die Zuckersäure in gröfster Menge vorhanden; in dem Maafse als diese beim Sieden mit Salpetersäure abnimmt, vermehrt sich die Menge der Weinsäure. Will man Zuckersäure oder das saure Kali- oder Ammoniaksalz derselben darstellen, so vereinigt man das Waschwasser der Schleimsäure mit der Mutterlauge, verdampft auf $^1/_3$ in gelinder Wärme und neutralisirt zur Hälfte mit Kali oder Ammoniak. Nach mehrtägigem Stehen filtrirt man den gebildeten Krystallbrei ab, wascht mit wenig Wasser, bis das Filtrat frei von Oxalsäure ist, und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Das saure zuckers. Ammoniak, $C_{12}H_9(NH_4)O_{16}$, krystallisirt in kleinen harten concentrisch gruppirten Prismen, das saure Kalisalz, $C_{12}H_9KO_{16}$, in feinen, zu lockeren Rinden vereinigten Nadeln. Liebig macht darauf aufmerksam, dafs die Zuckersäure bezüglich der Zusammensetzung mehrerer ihrer Salze abweichende Erscheinungen, verglichen mit Salzen verwandter Säuren, darbiete. So werde durch Fällung von Chlorbaryum mit neutralem zuckers. Kali ein Barytsalz erhalten von gröfserem Barytgehalt, als dem neutralen entspricht; ein Bleisalz von constanter Zusammensetzung bildet sich nur durch Fällung von saurem zuckers. Kali mit überschüssigem essigs. Bleioxyd und mehrstündiges Sieden der Mischung, aber dieses Bleisalz enthält (bei 80 pC. Oxyd) auf 12 At. Kohlenstoff nur 5 At. Wasserstoff, es ist frei von Kohlensäure und Essigsäure und die daraus abgeschiedene Säure giebt kein saures zuckers. Kali mehr. Zuckersäure und

Weinsäure. Weinsäure haben das mit einander gemein, dafs beide ein schwer lösliches saures Kalisalz bilden und beim Erhitzen den Geruch nach verbranntem Zucker verbreiten. Seignettesalz giebt mit Chlorcalcium einen Niederschlag, der sich ebensowohl in Chlorcalcium als in weins. Alkali auflöst. Eine kochende Lösung von salpeters. Bleioxyd läfst sich mit beträchtlichen Mengen von weins. Alkali versetzen, ehe ein bleibender Niederschlag entsteht; beim Erkalten der klaren Flüssigkeit scheiden sich federförmig vereinigte Krystalle von weins. Bleioxyd ab. In ganz gleicher Weise verhält sich eine Lösung von zuckers. Kali-Natron zu Kalk- und Bleisalzen, nur enthält das aus salpeters. Bleioxyd auskrystallisirende Salz neben zuckers. auch salpeters. Bleioxyd. Der Niederschlag von zuckers. Kalk, welcher durch Kalkwasser in dem sauren Kalisalz entsteht, ist löslich in überschüssigem Kali und die Lösung trübt sich beim Kochen wie die entsprechende des weins. Kalks. — Liebig bespricht noch weiter die Constitution der genannten Säuren, ihre wahrscheinliche Bildung aus Oxalsäure, als der zuerst in der Pflanze aus Kohlensäure entstehenden. Bezüglich der Aepfelsäure, welche sich als Oxalsäure betrachten lasse, die zur Hälfte in Aldehyd übergegangen ist, zeigt er, dafs sie im verdünnten Zustande mit Braunstein erhitzt ein aldehydhaltiges Destillat liefert (1). — In Beziehung auf die Geschichte der Erzeugung der Weinsäure weist Liebig darauf hin, dafs O. L. Erdmann (2) bereits 1837 die Ansicht ausgesprochen hat, dafs die Hydroxalsäure Guérin-Varry's eine Modification der Weinsäure sei, die wie die Metaweinsäure nach und nach in gewöhnliche Weinsäure übergehe. Da Erdmann zur Darstellung seiner Säure aufser

(1) 1 Th. Traubenzucker mit 1 Th. Schwefelsäure, 1 Th. Braunstein und 30 Th. Wasser destillirt, liefert, nach Liebig, ein Destillat, welches die Reactionen des Aldehyds, aber auch den Geruch des verwandten Acroleïns besitzt. — (2) Ann. Pharm. XXI, 1.

Zucker auch Gummi verwendete, so war das von ihm erhaltene saure Kalisalz sicher Weinstein; er selbst hielt dies aber, in Folge der scheinbaren Widerlegung von Hefs und Thaulow, für einen Irrthum. O. L. Erdmann (1) spricht auch selbst noch die Ueberzeugung aus, dafs die von ihm aus Gummi und Salpetersäure erhaltene Säure Weinsäure war. Nach seiner Ansicht verdient die Frage, ob die Weinsäure als solche in der stark salpetersauren Lösung schon enthalten ist, oder erst aus einer amorphen Modification (Metaweinsäure) entstehe, noch einige weitere Versuche, sofern nach seinen früheren Versuchen die krystallisirte Säure möglicherweise ein secundäres Product sei. Weinsäure.

Nach Bohn (2) zeigt die Lösung der von Liebig künstlich aus Milchzucker dargestellten Weinsäure dasselbe Verhalten gegen das polarisirte Licht, wie eine Lösung natürlicher Weinsäure. Bei beiden erfährt die Polarisationsebene eines Lichtstrahls eine Drehung nach rechts. Ebenso ist die Folge der Bilder, welche man sieht, dieselbe, wenn man eine zur Hälfte links-, zur Hälfte rechtsdrehende Quarzplatte (von $3,75^{mm}$ Dicke) durch eine Säule künstlicher oder natürlicher Weinsäurelösung und einen Doppelspath betrachtet und dabei den Spath dreht. Bei beiden Säuren wird die Drehung der Polarisationsebene nach rechts durch Zusatz einiger Tropfen einer Borsäurelösung nahezu verdoppelt, aber bei beiden folgen sich dann die Farben der Quarzplatte in derselben Ordnung, wie wenn man die Quarzplatte direct durch den Doppelspath, also bei Abwesenheit aller Flüssigkeit betrachtet. — Biot (3) hebt die characteristischen optischen Eigenschaften der natürlichen Weinsäure hervor, die also nach obigen Angaben Bohn's mit denen der künstlichen übereinstimmen.

(1) J. pr. Chem. LXXIX, 134. — (2) Ann Ch. Pharm. CXIII, 19. — (3) Compt. rend. XLIX, 377; Instit. 1859, 293.

Weinsäure. Jos. Müller (1) fand die 3,93 pC. betragende Asche der Schimmelvegetation, die sich in einer wässerigen Lösung von Weinsäure erzeugt, aus Kalk, Kieselerde und wenig Thonerde bestehend. Er vermuthet, diese Mineralbestandtheile seien von der Weinsäure der Glasmasse entzogen und sie bildeten gleichsam den Mittelpunkt, von dem aus die Vegetation sich entwickele.

Ueber das pyroelectrische Verhalten der rechtsdrehenden (gewöhnlichen) und der linksdrehenden Weinsäure hat Matteucci (2) Mittheilungen gemacht.

Wie jetzt von Handl (3) berichtigt worden ist, bezieht sich eine früher (4) von Grailich nach Lang's Messungen für ameisens. Ammoniak gegebene krystallographische Beschreibung nicht auf dieses Salz, sondern auf (neutrales?) *weins. Ammoniak*.

H. Hahn (5) beschreibt das *saure weins. Ammoniak* als rhombisch krystallisirend (6); er deutet die beobachtete Combination als $\infty P \,.\, \infty \bar{P}\, {}^3/_2 \,.\, \infty \bar{P} 2 \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, P \,.\, \bar{P} \infty$, giebt das Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,72988 : 1 : 0,83425, und die Neigungen $\infty P : \infty P$ = 107°45′ und 72°15, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe = 100°20′; abweichend von de la Provostaye's (7) Bestimmungen.

Marignac (8) hat eine Reihe von Salzen und Doppelsalzen der Weinsäure chemisch-krystallographisch untersucht. Aus einer Lösung von kohlens. Strontian in heiſser überschüssiger wässeriger Weinsäure krystallisirt bei dem Erkalten *neutraler weins. Strontian* $2\,SrO, C_8H_4O_{10} + 6\,HO$ in monoklinometrischen Krystallen mit den Flächen $\infty P \infty \,.\, (\infty P \infty) \,.\, 0P \,.\, + P\infty \,.\, - P\infty$, an welchen ∞P nur mit 2 Flächen rechts vom Beobachter auftritt, wenn dieser

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 460. — (2) Cimento IX, 68. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 392. — (4) Jahresber. f. 1858, 281. — (5) Arch. Pharm. [2] XCVII, 42. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1853, 415. — (7) Ann. ch. phys. [3] III, 141. — (8) Ann. min. [5] XV, 280.

Weinsäure.

die Klinodiagonale sich zugekehrt und den stumpfen Winkel der geneigten Axen vorn oben vor sich hat, und eine Fläche von + P und eine Fläche von — P sich links vom Beobachter zeigen (∞P∞ : ∞P = 144°0′, 0P : ∞P∞ = 102°0′, ∞P∞ : + P∞ = 123°43′, ∞P∞ : — P∞ = 137°32′, 0P : + P = 128°4′, 0P : — P = 138°20′); die Krystalle verlieren bei 100° Nichts von ihrem Wassergehalt. Die Mutterlauge von diesen Krystallen gab mit Ammoniak neutralisirt dünne rectanguläre Blättchen von *weins. Strontian-Ammoniak*, NH_4O, SrO, $C_8H_4O_{10}$ + 12HO; die Krystalle sind rhombische Combinationen, mit den Flächen ∞P̆∞ . ∞P . ∞P̆2 . P̆∞ und 4 parallelhemiëdrisch auftretenden Flächen von P (∞P̆∞ : ∞P = 124°58′, ∞P̆∞ : P̆∞ = 124°20′, ∞P : P = 140°0′.) Der von Keſsler (1) zuerst beschriebene *weins. Antimonoxyd-Strontian* SrO, SbO_3, $C_8H_4O_{10}$ läſst sich nach Marignac leicht erhalten durch Auflösen von gepulvertem Brechweinstein in einer kalten Lösung von salpeters. Strontian und allmäliges Erwärmen der Lösung, wo das in der Wärme weniger lösliche Doppelsalz sich in Krystallen ausscheidet (es bildet sich nur in einer salpeters. Strontian in Ueberschuſs enthaltenden Lösung); die Krystalle sind hexagonale Combinationen von ∞P mit P o. 2P oder mit 0P (P : P in den Endkanten = 138°26′, 2P : 2P daselbst = 126°48′, ∞P : P = 135°12′, ∞P : 2P = 153°36′). Aus einer Brechweinstein und überschüssigen salpeters. Kalk enthaltenden Lösung krystallisirte eine *Verbindung von weins. Antimonoxyd-Kalk mit salpeters. Kalk* 4(CaO, SbO_3, $C_8H_4O_{10}$ + 6HO) + CaO, NO_5 in rhombischen Combinationen 0P . ∞P̆∞ . ∞P . P̆∞ . ½P̆∞ . P̄∞ . $\frac{P}{2}$ (sphenoïdisch-hemiëdrisch), welche bei dem Vorwalten von 0P und ∞P̆∞ und bei Gleichgewicht

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 506.

Weinsäure. von ∞P und $\bar{P}\infty$ das Ansehen quadratischer Formen mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . P$ haben (1) ($\infty P : \infty P = 124^0 6'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im basischen Hauptschnitt $= 124^0 40'$, $0P : \breve{P}\infty = 134^0 39'$); die Verbindung wird bei dem Umkrystallisiren theilweise unter Abscheidung von pulverförmigem weins. Antimonoxyd-Kalk zersetzt. Aus der Mischung der Lösungen von salpeters. Strontian und weins. Arsenigsäure-Ammoniak krystallisirte eine *Verbindung von weins. Arsenigsäure-Strontian mit salpeters. Ammoniak*, $4(SrO, AsO_3, C_8H_4O_{10} + 6HO) + NH_4O, NO_5$ in grofsen Krystallen, rhombischen Combinationen $\infty P . \infty\bar{P}2 . \infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . \breve{P}\infty . \frac{1}{4}\breve{P}\infty$ ($\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 113^0 58'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst $= 113^0 0'$; die Form ähnelt einer quadratischen Combination, wo dann $\infty\breve{P}\infty$ die Endfläche wäre (2), aber die Krystalle sind nicht optisch einaxig). *Weins. Arsenigsäure-Ammoniak* $NH_4O, AsO_3, C_8H_4O_{10} + HO$ krystallisirt auch rhombisch, mit den Flächen $\infty P . P . 0P . \infty\breve{P}\infty . 2\breve{P}\infty$ ($\infty P : \infty P = 97^0 34'$, $P : P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 122^0 54'$, im makrodiagonalen $= 113^0 52'$, $\infty P : P = 136^0 30'$, $\infty\breve{P}\infty : 2\breve{P}\infty = 144^0 14'$). *Weins. Arsenigsäure-Kali* wurde in rhombischen Prismen von $92^0 50'$ mit einer auf die scharfen Prismakanten aufgesetzten Zuschärfung von $85^0 10'$ krystallisirt erhalten, doch in einer für die Analyse nicht zureichenden Menge.

Fällt man nach Vogel und Reischauer (3) eine Auflösung von weins. Kali mit Chlorbaryum, so erhält

(1) Marignac vermuthet, dafs diese Verbindung dieselbe sei, welche Rammelsberg (Handb. d. krystallogr. Chem., 320) nach Kefsler's Analyse mit der Formel $CaO, SbO_3, C_8H_4O_{10} + 9HO$ anführt und als quadratisch krystallisirend beschreibt. — (2) Rammelsberg (Handb. d. krystallogr. Chem., 321) hat auch ähnliche, aus der Mischung der Lösungen von salpeters. Strontian und weins. Arsenigsäure-Kali oder -Arsenigsäure-Natron erhaltene Krystalle als quadratische Formen beschrieben. — (3) Aus dem N. Repert. Pharm. VIII, 337 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 385; J. pharm. [3] XXXVII, 78.

man einen amorphen Niederschlag von *weins. Baryt*, der sich schon in 83 Th. Wasser löst, aber bald krystallinisch wird und dann 1300 Th. Wasser zu seiner Lösung erfordert.

Saures äpfels. Manganoxydul krystallisirt nach Handl (1) in quadratischen Pyramiden mit den Endflächen; P : P in den Endkanten = 103°2′, in den Seitenkanten = 123°18′. — Aepfels. Zinkoxyd bildet nach Handl (2) monoklinometrische Krystalle mit den Flächen ∞P . (∞P∞) . ∞P∞ . + P∞ . — P∞ (die drei letzteren Formen geben den Krystallen das Ansehen sechsseitiger Prismen) und den Neigungen ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 97°40′, ∞P∞ : + P∞ = 106°5′, ∞P∞ : — P∞ = 113°25′. Aepfelsäure.

W. H. Perkin und B. F. Duppa (3) haben die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aepfelsäure untersucht. Sie gingen von der Voraussetzung aus, daſs sich hierbei Chlorsuccinylchlorür, $C_8H_3ClO_4$, Cl_2, bilden müsse, wenn zwischen der Aepfelsäure und der Bernsteinsäure dieselbe Beziehung bestehe, wie zwischen Milchsäure und Propionsäure oder zwischen Glycolsäure und Essigsäure. Sie geben an, sich überzeugt zu haben, daſs Phosphorsuperchlorid auf Glycolsäure ganz so wie auf die homologe Milchsäure einwirke; man erhalte Chloracetylchlorür, welches mit Wasser sich in Chlorwasserstoff und Chloressigsäure spalte. — Erwärmt man ein inniges Gemenge von 1 Th. äpfels. Kalk und 4 Th. Phosphorsuperchlorid bis keine Flüssigkeit mehr übergeht, und rectificirt das Destillat, so steigt der Siedepunkt rasch von 110° auf 160°. Läſst man nun den Retorteninhalt auf 120° erkalten, leitet dann einen raschen Strom trockener Luft

(1) Wien. Acad. Ber. XXXII, 254. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 390. — (3) Phil. Mag. [4] XVII, 280; Compt. rend. XLVIII, 852; Ann. ch. phys. [3] LVI, 231; Rép. chim. pure I, 385; Ann. Ch. Pharm. CXII, 24; J. pr. Chem. LXXVIII, 341; Chem. Centr. 1859, 701.

Aepfelsäure. hindurch, um das Phosphoroxychlorid möglichst zu verflüchtigen, und destillirt weiter, so resultirt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die indessen keinen constanten Siedepunkt zeigt sondern beim Kochen sich stetig unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zersetzt. Diese Flüssigkeit ist, wie aus ihren Zersetzungsproducten sich ergiebt, Fumarylchlorür, $C_8H_2O_4$, Cl_2, gemengt mit Phosphoroxychlorid, deren Reindarstellung nicht vollkommen gelang. In Wasser sinkt die Verbindung unter und wird dann zersetzt; an feuchter Luft verwandelt sie sich nach einigen Tagen in eine weifse feste Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Fumarsäure zeigt. Mit Alkohol zersetzt sie sich unter Bildung eines zusammengesetzten Aethers (Fumarsäureäthers), der sich mit Ammoniak, wie auch die Chlorverbindung selbst, in weifses, fast unlösliches Fumaramid, $C_8H_6N_2O_4$, umsetzt. Das Fumarylchlorür entsteht aus der Aepfelsäure nach den Gleichungen:
$C_8H_6O_{10} + PCl_5 = C_8H_4O_8 + PCl_3O_2 + 2HCl$ und
$C_8H_4O_8 + 2PCl_5 = C_8H_2O_4, Cl_2 + 2PCl_3O_2 + 2HCl$.

Zuckersäure. W. Heintz (1) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (2), zwei weitere aus der Zuckersäure sich ableitende Körper beschrieben. Leitet man in die Auflösung von Zuckersäureäther in (wasserfreiem) Aether trockenes Ammoniak, so bildet sich ein Niederschlag, der hauptsächlich aus *Saccharamid* besteht, der aber auch etwas zuckers. Ammoniak enthält. Durch Auswaschen des Niederschlags zuerst mit Aether, dann mit kaltem Wasser erhält man das Saccharamid rein als ein weifses amorphes Pulver, welches schwach alkalisch reagirt, sich in lauwarmem Wasser unverändert löst und beim Erkalten daraus

(1) Pogg. Ann. CVI, 93; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. CXIII, 112; Berl. Acad. Ber. 1859, 13; J. pr. Chem. LXXVI, 246; Chem. Centr. 1859, 190; Instit. 1859, 227; Rép. chim. pure I, 309. — (2) Jahresber. f. 1858, 251.

krystallisirt. In kochendem Wasser verwandelt es sich in zuckers. Ammoniak, in heifsem Alkohol ist es etwas löslich, in Aether unlöslich. Durch Alkalien, rascher durch Säuren, wird es in Zuckersäure und Ammoniak zerlegt. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_{12}N_2O_{12}$, welche sich in die rationelle Formel N_2, H_2, H_2, $C_{12}H_8O_{12}$ oder, wie sie Heintz für wahrscheinlicher hält, in N, $C_{12}H_8O_{12}$, NH_4, zerlegen läfst, in welch letzterem Fall das Saccharamid Ammoniak wäre, in welchem 2 At. Wasserstoff durch das zweiatomige Saccharyl, $C_{12}H_8O_{12}$, das dritte Atom durch Ammonium vertreten ist. — Eine Verbindung von zuckers. Bleioxyd mit Chlorblei, von der Formel $C_{12}H_8O_{14}$, $2PbO + 2PbCl$, erhält man, nach Heintz, wenn man den Niederschlag, den ein zuckers. Salz in einer Lösung von Chlorblei erzeugt, in einer sehr verdünnten Auflösung von Chlorblei zum Sieden erhitzt und das Filtrat erkalten läfst. Es scheiden sich kleine Krystallblättchen aus, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind und obige Zusammensetzung besitzen. Zuckersäure.

Ueber Zuckersäure und ihre Salze vgl. auch S. 283.

H. Kolbe (1) stellt, ausgehend von den unzweifelhaften Analogieen und Beziehungen der Oxybenzoësäure, Glycolsäure, Milchsäure, Leucinsäure einerseits, der Benzoësäure und der Essigsäure und ihrer Homologen anderseits, die Ansicht auf, dafs die ersteren (6 At. Sauerstoff enthaltenden) Säuren Substitutionsproducte der flüchtigen (4 At. Sauerstoff enthaltenden) Säuren seien, und zwar sei 1 At. Wasserstoff im Radical durch 1 At. Wasserstoffsuperoxyd vertreten. Die Glycolsäure wäre hiernach „Oxyessigsäure", die Milchsäure „Oxypropionsäure" in ähnlichem Sinne, wie sich das Glycocoll als „Amidoessigsäure", das Alanin als „Amidopropionsäure" betrachten lasse. Die Milchsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 257; Chem. Soc. Qu. J. XII, 15; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 501; Rép. chim. pure I, 348.

Milchsäure. folgende Zusammenstellung einiger dieser Formeln veranschaulicht Kolbe's Betrachtungsweise :

$HO . (C_2H_3)C_2O_2, O$	$HO . \left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, O$	$HO . \left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, O$
Essigsäure	Amidoessigsäure (Glycocoll)	Oxyessigsäure (Glycolsäure)
$HO . (C_4H_5)C_2O_2, O$	$HO . \left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, O$	$HO . \left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, O$
Propionsäure	Amidopropionsäure (Alanin)	Oxypropionsäure (Milchsäure)

Kolbe hebt hervor, dafs zur Entscheidung der Frage, ob Glycolsäure und Milchsäure von Essigsäure und Propionsäure abzuleiten seien, erstere *direct* aus letzteren erzeugt werden müfsten und umgekehrt. Er erwähnt, durch Electrolyse der mit Schwefelsäure angesäuerten Essigsäure eine Säure erhalten zu haben, die wahrscheinlich „Oxyessigsäure" (Glycolsäure) sei. Bekanntlich ist diese Umwandlung der Essigsäure in Glycolsäure durch das Zwischenglied Monochloressigsäure Kekulé und R. Hoffmann (1) schon gelungen.

C. Ulrich (2) hat dargethan, dafs die von A. Wurtz (3) als Chlorlactyl, $C_6H_4O_2, Cl_2$, beschriebene, durch Destillation von milchs. Kalk mit Phosphorsuperchlorid erhaltene Verbindung Chlorpropionylchlorid, $C_6H_4ClO_2, Cl$, und der Chlormilchsäureäther nichts anderes als Chlorpropionsäureäther ist. Zersetzt man die farblose rauchende Flüssigkeit, welche durch Erhitzen von milchs. Kalk mit Phosphorsuperchlorid erhalten wird, nach und nach mit viel Wasser und destillirt sodann zur Hälfte ab, so enthält das Destillat neben Salzsäure Chlorpropionsäure. Sättigt man dasselbe mit frisch gefälltem kohlens. Silberoxyd, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats farblose quadratische

(1) Jahresber. f. 1858, 286. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIX, 268; Chem. Soc. Qu. J. XII, 23; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 503; J. pr. Chem. LXXVII, 318; Ann. ch. phys. [3] LVI, 228; Rép. chim. pure I, 388. — (3) Jahresber. f. 1858, 253.

Milchsäure.

Prismen von chlorpropions. Silberoxyd, $C_6H_4ClAgO_4$, welches weit löslicher in Wasser ist, als das propions. Silberoxyd. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung scheidet sich Chlorsilber ab, unter wahrscheinlicher Bildung von Milchsäure. Ganz ähnlich verhält sich das Bleisalz. Die Chlorpropionsäure selbst ist weniger flüchtig als die Propionsäure; sie riecht der Trichloressigsäure ähnlich. Die Flüssigkeit, aus der man die Chlorpropionsäure abdestillirt hat, ist frei von Milchsäure, welche nur dann entsteht, wenn bei der Zersetzung des Chlorpropionylchlorids durch Wasser ein Alkali oder überhaupt eine starke Base mitwirkt. Durch Wasserstoff im Entstehungszustand wird die Chlorpropionsäure in Propionsäure umgewandelt. Bringt man das rohe Chlorpropionylchlorid mit viel Wasser und granulirtem Zink zusammen und destillirt nach dem Verschwinden der Oeltropfen und des Geruchs des Chlorids die abgegossene Flüssigkeit, so findet man in dem Destillat neben wenig Salzsäure viel Propionsäure. Die Bildung der letzteren erfolgt so reichlich, daſs dieses Verfahren sich zur Gewinnung von Propionsäure eignet. Auch bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf den (bei 143° siedenden) Chlorpropionsäureäther bildet sich viel Propionsäure.

A. Wurtz (1) beharrt bei seiner Ansicht, daſs die Milchsäure zweibasisch sei und wie die Glycolsäure zu den Glycolen in derselben Beziehung stehe, wie die Essigsäure zum Alkohol. Bezüglich der zweibasischen Natur der Milchsäure erinnert er daran, daſs Brüning (2) ein Zinnoxydulsalz von der Formel $C_6H_4Sn_2O_6$ erhalten habe und daſs nach den Untersuchungen von Engelhardt und Maddrell (3) die Existenz des Kupfersalzes $C_6H_4Cu_2O_6$

(1) Bullet. de la soc. chim. de Paris, séance du 13 Mai 1859; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 198; theilweise Compt. rend. XLVIII, 1092; Instit. 1859, 199; Ann. Ch. Pharm. CXII, 232; J. pr. Chem. LXXVIII, 347. — (2) Jahresber. f. 1857, 309. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 518.

Milchsäure. wahrscheinlich sei. Als weiteren Beweis dafür betrachtet er den von ihm dargestellten *Milchsäureäther*, $C_6H_4(C_4H_5)_2O_6$, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff der Säure durch 2 Aeq. Aethyl vertreten sind. Dieser Aether entsteht durch die Einwirkung von Chlormilchsäureäther (Ulrich's Chlorpropionsäureäther) auf Natriumalkoholat nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Na \end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_4 + ClNa.$$

Man löst zu seiner Darstellung eine (dem Chlor des zu zersetzenden Chlorpropionsäureäthers entsprechende) Menge Natrium in absolutem Alkohol auf und fügt den Aether dieser Auflösung in kleinen Portionen zu. Nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbad unterwirft man das Ganze der Destillation, wo zuerst Alkohol, dann über 150° der Milchsäureäther übergeht, der durch Rectification gereinigt wird. Er bildet eine klare, leicht bewegliche, angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 156°,5 siedet (bei 0^m,757 B.) und das spec. Gew. 0,9203 bei 0° hat. Seine Analyse und Dampfdichte entsprechen der Formel $C_{14}H_{14}O_6$ $= \left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\}O_4$. Sättigt man eine alkoholische Lösung des Milchsäureäthers mit Ammoniak und erwärmt die Lösung mehrere Tage lang im Wasserbad, so entsteht ein in glänzenden Blättern krystallisirbares Amid, das Lactamethan oder der Lactaminsäureäther $C_{10}H_{11}NO_4 = \left.\begin{matrix} (C_6H_4O_2)''H_2N \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$, welches zur Milchsäure in derselben Beziehung steht, wie das Oxamethan zu der Oxalsäure. Das schwierig durch ein Metall vertretbare zweite Wasserstoffatom der Milchsäure läfst sich nach Versuchen von Wurtz leicht gegen ein Säureradical auswechseln. Digerirt man den Chlorpropionsäureäther mit dem gleichen Gewicht butters. Kali's in alkoholischer Lösung mehrere Tage im Wasserbad, so bildet sich Chlorkalium und aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium eine ölartige Schichte ab,

die zwischen 200 und 210° überdestillirt. Ihre Analyse und Dampfdichte führten zur Formel $C_{18}H_{16}O_8 = \left.\begin{matrix} C_6H_4O_2'' \\ C_8H_7O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$, wonach die Verbindung Buttermilchsäureäther oder Milchsäure ist, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Butyryl und das zweite Aeq. Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist. Dieser Aether ist ölartig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, entfernt nach Buttersäure riechend und von 1,024 spec. Gew. bei 0°.

Gallussäure und ein Eisenoxydsalz geben nach F. Mahla (1) in verdünnter Lösung nur eine schwach gefärbte Flüssigkeit; im concentrirten Zustand zum Sieden erhitzt färbt die Mischung sich dunkelbraun und erzeugt dann auf der Haut schwer abzuwaschende Flecken. Bei überschüssiger Gallussäure entsteht nun mit Ammoniak oder kohlens. Natron einen Niederschlag von schwarzem Eisenoxydoxydul; der Sauerstoff des reducirten Eisenoxyds hat dazu gedient, einen Theil des Kohlenstoffs der Gallussäure in Kohlensäure zu verwandeln, die beim Sieden sich entwickelt. Wenn alle Gallussäure verschwunden ist, so giebt die vom Eisenoxydoxydul abfiltrirte dunkelbraune Lösung beim Neutralisiren mit Salzsäure oder Essigsäure einen voluminösen schwarzen Niederschlag, der in überschüssiger Säure leicht löslich ist. Diese Lösung erzeugt mit alkalischen Erden und schweren Metalloxyden schwarze Niederschläge; salpeters. Silber wird davon zu Metall reducirt. Aus der Bleioxydbestimmung des Bleisalzes schliefst Mahla, dafs die so gebildete Säure Gallhuminsäure (Metagallussäure) $C_{12}H_3O_3$ sei; der 63,04 pC. betragende Bleioxydgehalt entspricht der Formel $C_{12}H_3O_3$, 2PbO. Auch beim Erhitzen einer Lösung von Gallussäure mit Quecksilberoxyd, schwefels. Kupferoxyd und neutralem chroms. Kali erzeuge sich Gallhuminsäure. Gallussäure.

(1) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 388.

Gerbsäure.

R. Luboldt (1) hat Versuche über das Verhalten der Gerbsäure gegen Aether und Wasser angestellt. Bei 150° getrocknete Gerbsäure bleibt mit 10 Th. absolutem Aether pulverförmig, während der Aether 2 bis 3 pC. fester Bestandtheile auflöst, welche im Wesentlichen aus Gerbsäure und Gallussäure, sowie aus Fett und Harz und in dem Fall auch aus Ellagsäure bestehen, wenn die Gerbsäure mittelst alkoholhaltigem Aether bereitet war. Jede Spur Wasser im Aether oder in der Gerbsäure ändert das Verhalten der letzteren zum Aether; die entstehende wasserhaltige Gerbsäure giebt mit nahe gleichen Theilen Aether eine syrupdicke Flüssigkeit, über welcher der überschüssige Aether schwimmt. Vermischt man eine Lösung von 100 Grm. Gerbsäure in 100 Grm. Wasser mit 150 Grm. Aether, so erhält man beim Stehen drei Schichten, von welchen die untere syrupdicke die Hälfte des Volums einnimmt und aus 40,5 pC. Gerbsäure, 42,2 pC. Aether und 17,3 pC. Wasser besteht. Die mittlere, 100 CC. betragende Schicht enthält 14 pC. Gerbsäure, 10 pC. Aether und 75,7 pC. Wasser; die obere Schicht, die Hälfte des Volums des angewendeten Aethers betragend, enthält 3 pC. fester Bestandtheile, 95 pC. Aether und 1,5 pC. Wasser. Vermischt man 20 Grm. Gerbsäure, 39 Grm. Aether (vom spec. Gew. 0,725) und 20 CC. Wasser, so erhält man drei Schichten im Gesammtvolum von 74 CC. Die mittlere Schicht beträgt nach wiederholtem Schütteln constant 20 Vol., die untere anfangs 30, dann 36,5 CC., die obere anfangs 24, dann 17,5 CC. Die untere Schicht enthält dann 38,1 pC. Gerbsäure, 48,9 Aether und 12,9 pC. Wasser; sie bedarf zur vollkommenen Lösung für sich nur das 4,5- bis 5,5fache, in Berührung mit den übrigen Schichten aber das 11fache an Wasser; mit Aether gesättigtes Wasser löst nur $^1/_{50}$ der unteren Schichte. Die Löslichkeit derselben in Wasser

(1) J. pr. Chem. LXXVII, 357.

steht also in einem bestimmten einfachen Verhältniſs zur Löslichkeit des Aethers in Wasser. Die unterste der drei Schichten, welche so leicht aus Gerbsäure, Aether und Wasser erhalten werden, besteht mithin aus Aether in Gerbsäure gelöst, je nach der Temperatur mehr oder weniger Aether enthaltend, die mittlere Schichte ist Gerbsäure (Fett, Harz, Gallussäure, Ellagsäure) in wasserhaltigem Aether gelöst. — Vgl. auch die früheren Angaben von Mohr (1), von Sandrock (2) und von Strecker (3).

Fr. Möller und A. Strecker (4) haben die schon früher von Bebert (5) aus der *Cetraria vulpina* dargestellte Flechtensäure, die *Vulpinsäure*, einer genaueren Untersuchung unterworfen. Die Flechte selbst wird in Norwegen öfters gesammelt und mit Krähenaugen vermengt als Wolfsgift benutzt. Zur Darstellung der Vulpinsäure wird 1 Th. der Flechte mit 20 Th. lauwarmem Wasser und etwas Kalkmilch übergossen, nach 6 Stunden colirt und der Rückstand nochmals mit der halben Menge Wasser und Kalkmilch ausgezogen. Die vereinigten Auszüge geben mit Salzsäure schwach übersättigt einen reichlichen hellgelben flockigen Niederschlag, der auf Leinwand gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Wendet man kochendes oder sehr heiſses Wasser zum Ausziehen der Flechte an, so setzt sich der Niederschlag durch Salzsäure nicht ab und läſst sich nicht klar abfiltriren. Der gelbe Niederschlag besteht neben etwas Chlorophyll und einem harzartigen Körper wesentlich aus Vulpinsäure, die durch Umkrystallisiren aus heiſsem starkem Weingeist oder Aether leicht rein erhalten werden kann. Sie krystallisirt aus Aether beim Erkalten in gelben Na- Vulpinsäure.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 523. — (2) Jahresber. f. 1852, 477. — (3) Jahresber. f. 1854, 429. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 56; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 225; J. pr. Chem. LXXIX, 468; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 482; Rép. chim. pure II, 183. — (5) Berzelius' Jahresber. XII, 256.

Vulpinsäure. deln, beim langsamen Verdunsten in voluminösen, gut ausgebildeten durchsichtigen Krystallen des monoklinometrischen Systems von der Farbe des rhombischen Schwefels. In Wasser ist die Säure unlöslich, in selbst absolutem Weingeist sehr schwer löslich, leichter löslich in Aether, besonders aber in Chloroform, welches defshalb zur rascheren Extraction der Flechte angewendet werden kann. Die Säure schmilzt beim Erhitzen über 100⁰, erstarrt wieder krystallinisch und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung eines gelben Rauchs. Die Analyse führte zur Formel $C_{38}H_{14}O_{10}$. Die Vulpinsäure löst sich leicht in wässerigen Alkalien, Kalk- und Barythydrat und bildet damit krystallinische Salze. Das in Wasser und Alkohol schwerlösliche Kalisalz, $C_{38}H_{13}KO_{10} + 2HO$, krystallisirt in hellgelben Nadeln, ebenso das in der Wärme Ammoniak und Wasser verlierende Ammoniaksalz, $C_{38}H_{13}(NH_4)O_{10} + 2HO$. Das Barytsalz bildet hellgelbe Nadeln $C_{38}H_{13}BaO_{10} + 7HO$, oder auch orangegelbe Krystalle von anderem Wassergehalt. Das leicht zersetzbare Silbersalz, $C_{38}H_{13}AgO_{10}$, ist ein gelber Niederschlag. Von der sehr ähnlichen Usninsäure, $C_{38}H_{18}O_{14}$, unterscheidet sich die Vulpinsäure nur durch die Elemente von 4HO, welche die letztere weniger enthält. Die usnins. Alkalien färben sich ferner an der Luft roth unter Bildung von Betaorcin, $C_{16}H_{10}O_4$; die Vulpinsäure liefert dagegen durch Zersetzung mit Alkalien bestimmt ausgesprochene Säuren. — Kocht man eine Lösung von Vulpinsäure in warm gesättigtem Barytwasser, so scheidet sich bald oxals. Baryt neben wenig kohlens. Baryt als ein weifses sandiges Pulver ab, während Methylalkohol abdestillirt, der von Möller und Strecker durch Darstellung von Jodmethyl und des Oxalsäuremethyläthers identificirt wurde. Die vom oxals. Baryt abfiltrirte Lösung enthält das Barytsalz einer neuen Säure, der *Alphatoluylsäure*, $C_{16}H_8O_4$, welche nach der Entfernung des Barytüberschusses durch Kohlensäure aus der verdampften Lösung durch Salzsäure abgeschieden

wird. Aus Alkohol, Aether oder heifsem Wasser umkrystallisirt bildet diese Säure farblose, irisirende, sehr dünne, der Benzoësäure ähnliche Blätter, welche als spitze Rhomben erscheinen. Sie schmilzt bei 76°,5, entwickelt zum Husten reizende Dämpfe und destillirt bei 262° (corrigirt bei 265°,5) ohne Veränderung. Das spec. Gew., in einer gesättigten wässerigen Lösung bestimmt, ist annähernd 1,3; die Ausdehnung der flüssigen Säure zwischen 83 und 135° 0,0429 des Vol. bei 83°, also für einen Grad 0,000825; das spec. Gew. der Säure, verglichen mit Wasser bei 4°, ist bei 83° 1,0778 und bei 135° 1,0334. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser leicht löslich, indem der Ueberschufs der Säure schmilzt. Aus der heifs gesättigten Lösung scheidet sich die Säure zuerst flüssig aus, bis sie unter den Schmelzpunkt abgekühlt ist. Auch in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Mit Alkalien, Kalk und Baryt bildet sie sehr leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze. Das Kupfersalz ist ein hellgrüner Niederschlag; das Silbersalz, $C_{16}H_7AgO_4$, bildet farblose, in heifsem Wasser lösliche Blättchen. Von der isomeren, aus Cymol mittelst Salpetersäure entstehenden Toluylsäure unterscheidet sich die Alphatoluylsäure darin, dafs erstere in feinen Nadeln, letztere in breiten Blättern krystallisirt, ferner durch den Schmelzpunkt, der bei der Toluylsäure über 100° liegt. Dagegen ist die Alphatoluylsäure identisch mit der von Cannizzaro (1) aus dem Cyanbenzyl erhaltenen Säure. Auch halten es Möller und Strecker für wahrscheinlich, dafs nicht die Toluylsäure, sondern die Alphatoluylsäure der Benzoësäure homolog ist. Mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure gekocht verändert sich die Alphatoluylsäure nicht; bei Anwendung einer mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnten Schwefelsäure oder bei Ersatz des chroms. Kali's durch Braunstein entwickeln

Vulpinsäure.

(1) Jahresber. f. 1855, 622.

Vulpinsäure. sich beim Kochen Kohlensäure, Ameisensäure, Benzoësäure und Bittermandelöl. Bei der Destillation mit Phosphorsuperchlorid erhält man das Alphatoluylchlorid als schwere farblose rauchende Flüssigkeit, die mit warmem wässerigem Ammoniak das aus Wasser in Schuppen krystallisirende Amid $C_{16}H_9NO_2 = C_{16}H_7O_2, H_2, N$, bildet. Aus der warmen Auflösung der Säure in rauchender Salpetersäure krystallisirt farblose nadelförmige Nitroalphatoluylsäure. Die Vulpinsäure, $C_{38}H_{14}O_{10}$, zerfällt hiernach mit Barytwasser und 8HO in 2 Aeq. Alphatoluylsäure, $2C_{16}H_8O_4$, 1 Aeq. Oxalsäure, $C_4H_2O_8$, und 1 Aeq. Methylalkohol, $C_2H_4O_2$. — Beim Kochen der Vulpinsäure mit Kalilauge von 1,05 bis 1,15 spec. Gew. entwickelt sich ebenfalls Methylalkohol, aber es entsteht neben Oxalsäure auch Kohlensäure und eine neue Säure, die *Oxatolylsäure*, $C_{32}H_{16}O_6$, die durch Salzsäure nach vollendeter Zersetzung (wenn der Niederschlag nicht mehr gelb, sondern schwach schmutzig gefärbt ist) ausgefällt wird. Aus Weingeist krystallisirt die Oxatolylsäure in farblosen, gerad-rhombischen, vierseitigen, mit Doma versehenen zerbrechlichen Säulen. Sie schmilzt bei 154°, verflüchtigt sich unter Zersetzung in höherer Temperatur, ist wenig löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Sie reagirt stark sauer und bildet mit Alkalien leicht lösliche, mit alkalischen Erden schwer lösliche Salze. Das Barytsalz, $C_{32}H_{15}BaO_6 + 4HO$, das Silbersalz, $C_{32}H_{15}AgO_6$, und das Bleisalz, $C_{32}H_{15}PbO_6 + 4HO$, sind krystallinische Niederschläge; der Aethyläther, $C_{32}H_{15}(C_4H_5)O_6$, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure und Erhitzen, oder leichter durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl dargestellt, bildet farblose, säulenförmige Krystalle, die bei 45°,5 schmelzen. In rauchender Salpetersäure löst sich die Oxatolylsäure unter Bildung einer amorphen Nitroverbindung. Mit kochender Kalilauge von 1,2 bis 1,3 spec. Gew. zerlegt sie sich weiter in überdestillirendes Toluol, $C_{14}H_8$, und in Oxalsäure; die Nitro-

oxatolylsäure zerfällt unter diesen Umständen noch leichter in Nitrotoluol und in Oxalsäure. Die Spaltung der Oxatolylsäure erfolgt hiernach entsprechend der Gleichung: $C_{32}H_{16}O_6 + 2HO = C_4H_2O_8 + 2C_{14}H_8$, und ihre Constitution ließe sich durch C_4O_4, $C_{14}H_7$, $C_{14}H_7$, H_2, O_2 ausdrücken. Von den beiden Wasserstoffatomen ist indessen nur das eine durch Metalle ersetzbar. Wäre die Benzilsäure, $C_{28}H_{12}O_6$, mit der Oxatolylsäure homolog, so müßte sie sich, was nicht untersucht ist, in Benzol und Oxalsäure spalten. Die Vulpinsäure, $C_{38}H_{14}O_{10}$, zerfällt demnach durch Kali unter Aufnahme von 6HO in 1 Aeq. Oxatolylsäure, $C_{32}H_{16}O_6$, 1 Aeq. Methylalkohol, $C_2H_4O_2$, und 4 Aeq. Kohlensäure, C_4O_8. Auf die Verschiedenheit der Spaltungsweise durch Baryt und durch Kali scheint die Unlöslichkeit des oxals. Baryts von Einfluß zu sein. — Außer der (etwa 12 pC. der Flechte betragenden) Vulpinsäure enthält die *Cetraria vulpina* noch eine geringe Menge einer in farblosen Nadeln krystallisirenden Substanz von saurer Natur, sowie im wässerigen Auszug eine ansehnliche Menge von Gummi. Vulpinsäure.

Ueber die Chinasäure und ihre Salze sind von O. Hesse (1) und von A. Clemm (2) Untersuchungen ausgeführt worden, deren Resultate im Wesentlichen übereinstimmen. Hesse bestätigt für die Chinasäure die von Liebig aufgestellte Formel $C_{14}H_{12}O_{12}$. Er findet, daß die bei 165° geschmolzene Säure etwa 10 pC., bei 220° über 13 pC. Wasser verliert, ohne daß sie sich bräunt. Uebergießt man den pechartigen Rückstand mit Wasser, oder löst man ihn, nach dem Erhitzen auf 250° (wobei sich die Säure bräunt), in kochendem Weingeist, so erhält man in Wasser leicht lösliche Krystalle von saurer Reac- Chinasäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 333; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 371; Chem. Centr. 1859, 631; Rép. chim. pure I, 469. — (2) Ann. Ch. Pharm. CX, 345; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 371; Chem. Centr. 1859, 631; Rép. chim. pure I, 471.

Chinasäure. welche leicht verwittern; das lufttrockene Salz wie das über Schwefelsäure getrocknete ist $C_{14}H_{11}CoO_{12} + 5HO$. Das ebenfalls leicht verwitternde Nickeloxydulsalz hat denselben Wassergehalt. Chinas. Manganoxydul, $C_{14}H_{11}MnO_{12}$, krystallisirt wasserfrei in schwach rosenroth gefärbten Krusten; es ist unveränderlich bei 180° und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa in 200 Th. Wasser. Auch das Zink- und Cadmiumsalz krystallisiren wasserfrei; das letztere ist in etwa 230 Th. Wasser löslich. Das chinas. Silberoxyd, $C_{14}H_{11}AgO_{12}$, bildet weiße, warzenförmige, schmelzbare Krystalle, am Licht leicht dunkel werdend.

O. Hesse (1) hat auch das Verhalten der Schwefelsäure zu Chinasäure und zu Hydrochinon untersucht. Chinasäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von reinem Kohlenoxydgas, welchem nur dann schweflige Säure beigemengt ist, wenn die Flüssigkeit auf 100° erwärmt wird. Die Lösung enthält eine gepaarte Säure, zu deren Darstellung man am besten rauchende Schwefelsäure zu geschmolzener oder fein geriebener Chinasäure fließen läßt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. Nach gelindem Erwärmen verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit kohlens. Baryt und verdampft die Lösung zur Krystallisation. Das in feinen Nadeln oder monoklinen Prismen anschießende Barytsalz ist gefärbt und kann nicht durch Umkrystallisiren oder Behandlung mit Thierkohle farblos erhalten werden; es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Aether; bei der trockenen Destillation liefert es, neben Wasser und Schwefelsäure, Hydrochinon und Chinonhydrochinon. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung des Barytsalzes wie auch die der Säure selbst eine prachtvoll blaue Farbe, welche an der Luft

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 194; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 595; J. pr. Chem. LXXVII, 376; Rép. chim. pure I, 419.

wie durch Säuren und verschiedene Salze verschwindet. Chinasäure.
Alle löslichen Salze der neuen Säure scheiden aus salpeters. Silberoxyd metallisches Silber ab. Aus Quecksilberchlorid krystallisirt das Barytsalz unverändert. Die Analyse des lufttrockenen Salzes entspricht der Formel $C_{12}H_4Ba_2S_4O_{16} + 8HO$; bei 100° verliert das Salz 6, bei 120° die beiden letzten Aeq. Wasser. Mit neutralem essigs. Bleioxyd giebt die concentrirte Lösung des Barytsalzes einen voluminösen Niederschlag, der sich bald in seideglänzende Krystalle umsetzt; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_4Pb_2S_4O_{16} + 2(PbO, HO)$. Das in großen Krystallen anschießende Ammoniaksalz erhält man durch Behandlung des Barytsalzes mit kohlens. Ammoniak. Das in Wasser leicht lösliche Kalisalz, $C_{12}H_4K_2S_4O_{16} + 3HO$, bildet farblose Prismen, welche bei 150° den Wassergehalt abgeben. Das Kalksalz enthält 6 Aeq. Wasser, welche bei 160° entweichen. Die freie, aus dem Baryt- oder Bleisalz dargestellte Säure ist ein in Wasser und Alkohol aber nicht in Aether löslicher Syrup. Ihre Bildung aus der Chinasäure ergiebt sich aus der Gleichung : $C_{14}H_{12}O_{12} + 2S_2O_6 = C_2O_2 + C_{12}H_6S_4O_{16} + 6HO$. Da sie die Elemente des Hydrochinons und der Schwefelsäure enthält, so schlägt Hesse den Namen *Disulphohydrochinonsäure* vor. — Hydrochinon löst sich in rauchender Schwefelsäure ohne Gasentwickelung auf; die mit kohlens. Baryt gesättigte Lösung liefert ein Barytsalz, welches in concentrisch-gruppirten Nadeln krystallisirt und dessen Lösung sich mit Eisenchlorid vorübergehend dunkelblau färbt, salpeters. Silberoxyd reducirt und mit essigs. Bleioxyd nach kurzer Zeit farblose Prismen giebt. Das Barytsalz ist leicht löslich in Wasser und in Weingeist, wenig löslich in absolutem Alkohol und daraus durch Aether in Flocken fällbar. Die Analyse ergab für das über Schwefelsäure getrocknete Salz die Formel $C_{24}H_{15}BaS_2O_{18}$. Für die Entstehung der *Sulphodihydrochinonsäure* genannten Säure giebt Hesse die Gleichung : $C_{24}H_{12}O_8 + 4HO + S_2O_6 = C_{24}H_{16}S_2O_{18}$.

Chinasäure. Auch die Zersetzungsproducte der Chinasäure durch Brom sind von O. Hesse (1) untersucht worden. Versetzt man eine wässerige Lösung von reiner Chinasäure nach und nach unter Umschütteln mit kleinen Mengen von Brom, bis dasselbe auch nach 12 Stunden ohne Gasentwickelung ungelöst bleibt, und verdünnt dann die vom Brom abgegossene Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich eine in blaſsgelben Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Substanz aus, deren Menge von 30 Grm. Säure nur 0,2 Grm. beträgt. Versetzt man die klare Lösung hierauf mit kohlens. Bleioxyd, bis dasselbe anfängt organische Substanz aufzunehmen, filtrirt dann, neutralisirt mit Ammoniak und fällt mit Bleizucker, so erhält man einen Niederschlag, der eine neue, von Hesse *Carbohydrochinonsäure* genannte Säure enthält und welche durch Behandlung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der heiſs abfiltrirten Flüssigkeit erhalten werden kann. Durch Vermischen der von der ersten Bleiverbindung getrennten Flüssigkeit mit Ammoniak erhält man eine neue Fällung, welche bei gleicher Behandlung die neue Säure gemengt mit Chinasäure liefert; beide werden durch Aether getrennt, worin die Carbohydrochinonsäure unlöslich ist. Diese bildet nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Thierkohle farblose, garbenförmig gruppirte Nadeln, rhombische Blättchen, oder auch körnige und schuppige gelbe bis braune Krystalle. Die letzteren sind verzerrte Zwillingsgestalten; die Form der Nadeln ist rhombisch und zeigt als sechsseitige Säule die Combination $\infty P \,.\, \infty \breve{P} \infty$ (2), deren Schluſs wegen der Zerbrechlichkeit der langen Krystalle nicht beobachtbar war. Die Säure löst sich leicht in

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 52; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 315; Chem. Centr. 1860, 7; Rép. chim. pure II, 32. — (2) Vgl. Ann. Ch. Pharm. CXIV, 293.

Alkohol, Aether und heißsem Wasser; Wasser von 17° löst nur 2 bis 2,5 pC. davon. Sie schmeckt sauer, zugleich bitter, reagirt sauer und bildet meist in Wasser leicht lösliche, in Alkohol schwer lösliche, sich an der Luft braun färbende Salze. Die Säure wird durch essigs. Blei gefällt; aus Silber- und Quecksilbersalzen wird Metall, aus Kupferoxydhydrat Kupferoxydul reducirt. Eisenchlorid erzeugt, selbst in sehr geringer Menge der Säure zugesetzt, eine intensiv chromgrüne Färbung, ohne Fällung. Hesse nimmt, von dieser empfindlichen Reaction ausgehend, an, die nämliche Säure entstehe aus Chinasäure beim Erhitzen auf 200°, bei Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali auf eine verdünnte Lösung derselben, oder auch bei ihrer Behandlung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Die Färbung wird durch Salzsäure und Schwefelsäure und folglich auch durch überschüssiges Eisenchlorid aufgehoben, sie bleibt aber beim Erhitzen oder an der Luft unverändert. Von concentrirter Salpetersäure wird die Carbohydrochinonsäure zersetzt, unter Bildung von Oxalsäure und eines gelben Körpers. Die lufttrockene Säure hat die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2HO$; der Wassergehalt entweicht nicht im Exsiccator, wohl aber leicht bei 100°. Schon unter dem Schmelzpunkt von 201° liefert die Säure ein Sublimat von metallglänzenden Blättchen; in etwas höherer Temperatur entwickelt sich Kohlensäure und Hydrochinon. Bei 160 bis 170° erstarrt die geschmolzene Säure. Das durch Fällung der wässerigen Säure mit Bleizucker erhaltene voluminöse gelbliche Bleisalz ist $C_{14}H_5PbO_8 + 2PbO$. Die sehr unbeständige Ammoniakverbindung, $C_{14}H_6O_8 + 2NH_3$ erhält man durch Ueberleiten von Ammoniak über die gepulverte trockene Säure. Chinasäure.

A. Clemm (1) hat eine Verbindung von Hydrochinon mit schwefliger Säure dargestellt, welche seiner Analyse Chinon.

(1) In der S. 301 angef. Abhandlung.

zufolge nach der Formel $3\,C_{12}H_6O_4, S_2O_4$ zusammengesetzt ist. Leitet man durch eine Lösung von Chinon, nachdem dieses ganz in farbloses Hydrochinon übergegangen ist, noch weiter schweflige Säure, so wird die farblose Flüssigkeit wieder gelb und es scheidet sich dann bei hinreichender Concentration ein gelber Körper in rhomboëdrischen Krystallen von obiger Zusammensetzung aus. Die Verbindung ist sehr leicht zersetzbar; sie verliert beim Erwärmen schweflige Säure, unter Rücklassung von farblosem Hydrochinon. Im trockenen Zustande wirken Hydrochinon und schweflige Säure nicht auf einander ein, es ist hierzu die Gegenwart eines Lösungsmittels, Wasser, Alkohol oder auch Aether erforderlich.

Phloretinsäure. Salicylsäure. H. v. Gilm (1) hat einige von der Phloretin- und Salicylsäure sich ableitende Acetylverbindungen dargestellt. Beide Säuren verflüssigen sich beim Erwärmen mit Chloracetyl unter Entwickelung von Salzsäure. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Chloracetyls und Erkalten wird das in kaltem Wasser unlösliche Product am besten aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Die *Acetylphloretinsäure*, $C_{18}(C_4H_3O_2)H_9O_6$, bildet farblose dünne verfilzte glasglänzende Prismen von saurer Reaction, kohlens. Salze zersetzend, unter der Siedehitze des Wassers schmelzend, zum Theil sublimirbar, löslich in Aether. Sie färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Löst man sie in warmer Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke und vermischt sogleich mit Wasser, so erhält man die aus Alkohol in goldglänzenden Blättern krystallisirende Nitroacetylphloretinsäure, $C_{18}(C_4H_3O_2), (NO_4)_2, H_7O_6$. — Die mit der Insolinsäure isomere *Acetylsalicylsäure*, $C_{14}(C_4H_3O_2)H_5O_6$, bildet büschelförmig gruppirte feine Prismen, nur in siedendem Wasser völlig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, gegen Eisenchlorid sich wie Salicylsäure verhaltend. Sie

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 180.

schmilzt leicht und riecht, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, nach Essigsäure. Aus ihrer Auflösung in warmer Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. krystallisirt ebenfalls eine Nitrosäure. Salicylsäure.

Kolbe und Lautemann (1) haben, von der Vorstellung ausgehend, dafs die Salicylsäure Phenyloxydkohlensäure und eine einbasische Säure sei, deren künstliche Darstellung mit Erfolg versucht. Leitet man, nach ihrer vorläufigen Mittheilung, Kohlensäure zu Phenyloxydhydrat, während Natrium sich darin auflöst, so vereinigen sie sich unter Entwickelung von Wasserstoff zu salicyls. Natron. Man erhält aus dem Product, nachdem man seine wässerige, mit Salzsäure neutralisirte Lösung zur Verjagung des Phenyloxydhydrats gekocht und eingedampft hat, beim Erkalten der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge Salicylsäure. Leitet man Kohlensäure in schon gebildetes Phenyloxydnatron, so entsteht keine Salicylsäure.

G. Werther (2) hat das Verhalten der sogenannten Anilotinsäure (aus Salicin), der Indigsäure (aus Indig) und der Nitrosalicylsäure (aus Salicylsäure) einer genaueren Untersuchung unterworfen, um die Frage ihrer Identität festzustellen, worüber bezüglich der Indig- und Nitrosalicylsäure kein Zweifel mehr herrschte. Die Anilotinsäure wurde von Piria (3) als eine eigenthümliche Säure, von Major (4) und von Strecker (5) aber als identisch mit der Nitrosalicylsäure erklärt. Auch Werther kommt zu dem Resultat, dafs die genannten drei Säuren identisch sind. Von den Angaben Werther's über die Darstellung dieser Säuren heben wir Folgendes hervor. Die sich aus der Auflösung des Indigs in Salpetersäure mit rothgelber oder braungelber Farbe ausscheidende Indigsäure erhält Anilotinsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 125; Chem. Centr. 1860, 80; Ann. ch. phys. [3] LIX, 101. — (2) J. pr. Chem. LXXVI, 449; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVI, 383. — (3) Jahresber. f. 1855, 488. — (4) Jahresber. f. 1854, 628. — (5) Jahresber. f. 1858, 268.

Anilotinsäure. man am besten rein, wenn man dieselbe nach dem Abpressen in heifsem Wasser löst, die nach dem Erkalten des Filtrats abgeschiedenen Krystalle in Ammoniak löst und die verdampfte Lösung mit Wasser behandelt. Das durch Auskrystallisiren aus letzterer Lösung gewonnene und in Wasser gelöste Ammoniaksalz wird siedend mit überschüssigem Barytwasser gefällt, die Flüssigkeit getrennt und der Niederschlag in kochender Salmiaklösung gelöst. Aus dem Filtrat schiefst das Ammoniaksalz in blafsgelben Prismen an. Oder man vermischt die siedende Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum und wenig Ammoniak, filtrirt und versetzt mit einer Säure. Sind die ausgeschiedenen Krystalle nicht rein blafsgelb, so wird ihre Lösung nochmals mit Chlorbaryum und kochend mit Ammoniak vermischt, der gebildete krystallinische Niederschlag mit Salmiaklösung gekocht und die Indigsäure durch eine Säure aus der Lösung ausgefällt. Die Nitrosalicylsäure stellt Werther dar durch Behandlung von reiner Salicylsäure mit Salpetersäure von 1,42 bis 1,5 spec. Gew. im Wasserbade, die Anilotinsäure aus Salicin und 8 Th. Salpetersäure von 20° B., die mit Stickoxyd gesättigt ist. Die nach 5 Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden, in Aether gelöst und aus Weingeist und Wasser umkrystallisirt, völlig farblos. Einen selbst $^1/_{1000}$ betragenden Pikrinsäuregehalt dieser Säuren entdeckt man leicht daran, dafs sich die mit Eisenvitriol und überschüssiger Natronlauge vermischte Lösung über dem schwärzlichen Niederschlag blutroth färbt. Aus Benzol krystallisiren alle drei Säuren bei sehr langsamer Verdunstung wasserfrei in nicht genau bestimmbaren schiefen vierseitigen Prismen, mit Abstumpfung der stumpfen Seitenkanten, geendet durch eine zweiflächige Zuspitzung, deren eine Fläche sehr ausgedehnt ist. Die Krystalle zeigen denselben Fettglanz und dieselbe Spaltbarkeit nach der einen Richtung und denselben, an der Indigsäure 37°24′ betragenden Winkel der scharfen Kanten der Prismenflächen. Auch

aus heifser Schwefelsäure krystallisiren die Säuren wasserfrei und in derselben Form. Sie lösen sich alle in 5 bis 6 Th. Benzol bei 19 bis 20°. Bei langsamem Verdunsten einer Lösung der wasserhaltigen Säure in Benzol oder der wasserfreien Säure in Aether an der Luft erhält man stets die unbestimmbaren Nadeln der wasserhaltigen Säure, beim Verdunsten einer Lösung der wasserfreien Säure in Benzol an der Luft oder in Aether unter der Luftpumpe schiefsen dagegen die oben beschriebenen Krystalle der wasserfreien Säure an. Den zu 10,0 bis 13,3 pC. gefundenen Wassergehalt der Säuren berechnet Werther wie auch Strecker auf 3 Atome (12,86 pC.), wonach also die Formel der wasserhaltigen Säuren $C_{14}H_5NO_{10} + 3HO$ ist. Den Schmelzpunkt der Anilotinsäure und Nitrosalicylsäure fand er bei 225° und 226°, den Erstarrungspunkt bei 221° und 219°; die Indigsäure schmolz bei 200° und erstarrte bei 190°, welche Differenzen geringen Beimengungen zuzuschreiben sind. Die Ammoniaksalze der Säuren haben dieselbe Zusammensetzung, $C_{14}H_4(NH_4)NO_{10}$, und, soweit sie bestimmbar war, dieselbe Form. Bezüglich der gleichen Löslichkeit der Silbersalze bestätigt Werther die Angabe Strecker's. Die Aethylverbindung, $C_{14}H_4(C_4H_5)NO_{10}$, erhält man leicht rein und farblos aus allen drei Säuren in schönen grofsen Prismen durch Digestion des Silbersalzes bei 50 bis 60° mit überschüssigem Jodäthyl, Abdestilliren des letzteren, Ausziehen mit Aether oder Benzol in der Kälte und freiwillige Verdunstung. Auch in den Barytsalzen zeigt sich, wie Werther jetzt findet (1), die Identität der drei Säuren; es existiren aber Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt. Für das neutrale Salz findet er, wie Strecker, die Formel $C_{14}H_4BaNO_{10} + 4HO$. Man erhält es am bequemsten durch unvollständige Zersetzung des Ammoniaksalzes mit

Anilotinsäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 268.

Barytwasser in der Siedhitze in blafsgelben bis rothgelben warzenförmig verwebten Nadeln; es löst sich in 96,6 Th. Wasser von 19°, viel leichter in heifsem Wasser. Ein basisches Salz, $C_{14}H_4BaNO_{10} + BaO, HO + 4HO$ erhält man in citrongelben mikroscopischen Prismen durch Fällen der wässerigen Säure mit Barytwasser, oder des Ammoniaksalzes mit einem Barytsalz und Ammoniak. Ein wasserfreies basisches Salz, $C_{14}H_4BaNO_{10} + BaO, HO$, entsteht durch Kochen der Säure mit kohlens. Baryt und Barytwasser, Erhitzen des Niederschlags mit Salmiaklösung und Fällen der Lösung mit Ammoniak, sowie auch durch heifse Fällung der Säure mit überschüssigem Barytwasser. Bezüglich der Basicität der fraglichen identischen Säuren spricht sich Werther für ihre einbasische Natur aus.

Salicylige Säure. Nach J. B. Enz (1) enthalten nicht blofs die Larven von *Chrysomela populi* (2), sondern auch die Käfer salicylige Säure, sofern durch Destillation der letzteren mit Wasser eine trübe Flüssigkeit erhalten wird, welche sich mit einem Eisenoxydsalz röthet und mit essigs. Kupferoxyd, Alkohol und etwas Alkali versetzt einen grünen Niederschlag liefert, der mit Schwefelsäure den Geruch der salicyligen Säure entwickelt.

Chlorbenzoyl. Läfst man, nach Beketoff (3), ein Gemenge von Chlornatrium und wasserfreiem saurem schwefels. Kali oder Natron bei etwa 200° auf Benzoësäure einwirken, so erzeugt sich, neben Chlorwasserstoff, Chlorbenzoyl, welches letztere der Masse durch Behandlung mit Aether entzogen werden kann. Der Vorgang erklärt sich nach der Gleichung : $C_{14}H_6O_4 + S_2O_6 + 2NaCl = C_{14}H_5O_2, Cl + 2NaSO_4 + HCl$. Das mit der wasserfreien Schwefelsäure verbundene schwefels. Kali oder Natron dient nur

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 41. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 383. — (3) Bullet. de la soc. chim. de Paris, séance du 11 Janvier 1859; Ann. Ch. Pharm. CIX, 256; Chem. Centr. 1859, 416.

dazu, die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Benzoësäure und die Bildung von Benzoëschwefelsäure zu verhindern. Essigsäure entzieht sich bei gleicher Behandlung wegen ihrer gröfseren Flüchtigkeit der Einwirkung.

Benzoylwasserstoff.

Ekman (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs sich beim Eintragen von fein gepulvertem Chlorcalcium in trockenes Bittermandelöl unter Wärmeentwickelung eine feste Verbindung bildet, welche aus der Auflösung in Bittermandelöl in leicht zersetzbaren Krystallen sich abscheidet. Nach zwei Kalkbestimmungen enthält die Verbindung auf 1 Aeq. Benzoylwasserstoff 2,5 bis 3,3 Aeq. Chlorcalcium.

Th. Müller und H. Limpricht (2) haben den gelben harzartigen Körper untersucht, der sich bei längerem Stehen von blausäurehaltigem Bittermandelöl (3) mit Ammoniak bildet und mit welchem sich schon früher Laurent (4) und dann Dieser und Gerhardt (5) beschäftigten. Müller und Limpricht verwendeten zu ihren Versuchen den Theil des Bittermandelöls, der bei der Destillation bis 184° in der Retorte zurückbleibt. Das daraus bei längerer Berührung mit Ammoniak gebildete gelbe Harz zerfällt, mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, in einen unlöslichen Theil, welcher Hydrobenzamid und einige andere Körper enthält, und in einen

(1) In der S. 317 angef. Abhandlung. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 136; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 228; Chem. Centr. 1859, 840; Rép. chim. pure I, 598. — (3) Müller und Limpricht geben an, dafs es zur Abscheidung der Blausäure aus käuflichem Bittermandelöl nicht hinreiche, die mit saurem schwefligs. Natron gebildete Verbindung abzupressen und dann mit kohlens. Natron zu destilliren; das so erhaltene Oel sei noch der Destillation zu unterwerfen (wo der bis 184° übergehende Antheil, als blausäurefrei, zur Darstellung von Hydrobenzamid dienen könne), oder die Verbindung mit saurem schwefligs. Natron sei vor der Zerlegung mit Soda noch einmal umzukrystallisiren. — (4) Berzelius' Jahresber. XVI, 245. — (5) Jahresber. f. 1850, 487.

Benzoylwasserstoff.

löslichen Theil, aus welchem sich auf Zusatz von Weingeist ein krystallinischer Körper in reichlicher Menge absetzt. Dieser letztere ist von Müller und Limpricht näher untersucht. Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist zeigte die Verbindung keine constante Zusammensetzung. Sie bildet weifse, mikroscopische Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und kochendem Weingeist, schmelzbar bei 70°. Die weingeistige Lösung wird durch Säuren unter Entwickelung von Blausäure zersetzt; Silberlösung bringt erst nach Zusatz von Salpetersäure einen Niederschlag von Cyansilber hervor, welches $^1/_3$ des Stickstoffs der Verbindung enthält; trockene Salzsäure wird davon absorbirt, ohne dafs Blausäure frei wird. Müller und Limpricht stellen vorläufig die Formel $C_{68}H_{25}N_3$ auf, welche indessen mit den analytischen Resultaten nicht in Einklang steht (1). Bei der Zersetzung der Krystalle durch Salzsäure in weingeistiger Lösung scheiden sich unter Blausäureentwickelung weifse nadelförmige Krystalle aus, deren Zusammensetzung nach dem Waschen mit absolutem Weingeist der Formel $C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl entsprach. Das Filtrat läfst auf Zusatz von Ammoniak neben Amarin einen ölartigen Körper fallen, der nicht weiter untersucht ist. Aus der salzs. Verbindung $C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl, wird durch Kali die Base $C_{28}H_{16}N_2$, theils krystallinisch, theils als gelbliches allmälig erstarrendes Oel gefällt; nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bildet sie glänzende, bei 122° schmelzende Blätter. Das schwefels. Salz, $C_{28}H_{16}N_2$, $S_2H_2O_8$, krystallisirt in Nadeln; das Platindoppelsalz, $C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$, ist ein gelber Niederschlag.

(1) In dem Rép. chim. pure I, 599 ist die Vermuthung ausgesprochen, der obige Körper sei das von Laurent und Gerhardt beschriebene Cyanazobenzoylhydrür α, $C_{44}H_{18}N_2O_2$, gemengt mit Amarin.

Th. Müller (1) hat das Verhalten des Hydrobenzamids zu Chlor und das der hierbei entstehenden Verbindung zu Wasser, Aether und Wärme untersucht. — Von trockenem Chlorgas nimmt Hydrobenzamid unter Schmelzung zu einer zähen gelben Flüssigkeit eine der Formel $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$ entsprechende Menge (19,5 pC.) auf. Durch Wasser wird diese Verbindung, das *Chlorhydrobenzamid*, nach der Gleichung : $C_{42}H_{18}N_2Cl_2 + 4HO = 2C_{14}H_6O_2 + C_{14}H_5N + NH_4Cl + HCl$, in Salmiak, Salzsäure und ein zwischen 180 und 190° siedendes Oel zerlegt, welches alle Eigenschaften eines Gemenges von Bittermandelöl und Benzonitril besitzt. — Erhitzt man das Chlorhydrobenzamid, $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$, im Oelbade auf 180 bis 200°, so entwickelt sich reichlich Salzsäure, es destillirt ein farbloses Oel und es bleibt ein beim Erkalten erstarrender Rückstand. Das Oel ist einfach-gechlortes Hydrobenzamid, $C_{42}H_{17}ClN_2$; es ist schwerer als Wasser, riecht erstickend nach Chlor und Benzonitril, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und wird von Wasser langsam unter Bildung von Salzsäure zersetzt; mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt erleidet es kaum eine Veränderung. Mit concentrirter Salpetersäure 24 Stunden in Berührung bildet sich die durch Wasser ausfällbare, ölartige und heftig reizend riechende Nitroverbindung $C_{42}H_{16}Cl(NO_4)N_2$, welche letztere in alkoholischer Lösung durch Schwefelammonium zu Benzonitril, $C_{14}H_5N$ und zu Sulfobenzamid, $C_{14}H_7NS_2$, nach der Gleichung : $C_{42}H_{16}Cl(NO_4)N_2 + 6HS = 2C_{14}H_5N + C_{14}H_7NS_2 + 4HO + HCl + 4S$ zersetzt wird. Das Sulfobenzamid zerfällt in wässeriger Lösung mit salpeters. Silberoxyd, nach der Gleichung : $C_{14}H_7NS_2 + 2AgO = C_{14}H_5N + 2HO + 2AgS$, in Benzonitril, Wasser und Schwefelsilber; beim Erhitzen mit Kalihydrat in Benzoë-

Hydrobenzamid.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 144; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 230; Chem. Centr. 1859, 842.

Hydrobenzamid. säure, Schwefelkalium und Ammoniak. Aus einer Mischung von gechlortem Hydrobenzamid, Salpetersäure und Schwefelsäure wird nach 24 Stunden durch Wasser krystallisirbares Nitrobenzonitril, $C_{14}H_4(NO_4)N$, abgeschieden. — Aus dem beim Erhitzen des Chlorhydrobenzamids, $C_{14}H_{18}N_2Cl_2$, auf 220° bleibenden Rückstand erhielt Müller durch successive Behandlung mit Wasser, Aether und Weingeist die nachstehenden Körper. Die *wässerige* Lösung liefs beim Erkalten ein weifses, aus Weingeist in harten körnigen Krystallen anschiefsendes Pulver fallen, dessen Analyse der Formel $C_{56}H_{23}ClN_2$, HCl entspricht; aus Wasser krystallisirt enthält die Verbindung 2 At. Wasser. Ammoniak fällt aus der Lösung dieses salzs. Salzes die chlorfreie Base, $C_{56}H_{24}N_2$, in weifsen, aus Alkohol in Nadeln krystallisirbaren Flocken; der Platingehalt des leicht löslichen Doppelsalzes entspricht der Formel $C_{56}H_{23}ClN_2$, HCl, $PtCl_2$. — Aus der *ätherischen* Lösung schieden sich in Wasser unlösliche, bei 300° sublimirbare Krystallnadeln ab, aus deren Analyse von Müller die Formel $C_{56}H_{21}N_3$ berechnet wird. — Aus der *weingeistigen* Lösung wurden endlich in Wasser und in Aether unlösliche Krystalle erhalten, für welche, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_{46}H_{23}N_3$, HCl + 4HO berechnet wird. Das hellgelbe Platindoppelsalz, $C_{46}H_{23}N_3$, HCl, $PtCl_2$, enthält 17,9 (gefunden 17,4) pC. Platin. Löst man die aus obigem salzs. Salze durch Ammoniak abgeschiedene Base wieder in verdünnter Salzsäure, so krystallisirt beim Verdunsten ein Salz, für das nach dem Wasser- und Chlorgehalt die Formel 2 ($C_{46}H_{23}N_3$), HCl + 4 HO berechnet wird. — Durch wasserfreien Aether wird das Chlorhydrobenzamid, $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$, nach weiteren jedoch unvollständigen Versuchen Müller's, ohne Wärme- und Gasentwickelung, zerlegt in Salmiak, der sich als weifses Pulver abscheidet, und in ein Gemenge von Benzonitril mit einem anderen ölartigen, bei 183° siedenden Körper von der Zusammensetzung des gechlorten Hydrobenzamids, $C_{42}H_{17}ClN_2$, aber von diesem durch seine leichte Zersetz-

barkeit durch Wasser in Benzonitril und Bittermandelöl sich unterscheidend. Hydrobenzamid.

Ekman (1) hat das Verhalten des Hydrobenzamids (2) zu Chlorwasserstoff untersucht. Er findet, dafs beim Sättigen von Hydrobenzamid mit dem Gas eine stickstofffreie Verbindung sich langsam verflüchtigt, während eine nicht flüchtige, stickstoffhaltige weifse Verbindung zurückbleibt, welche von Aether nicht verändert, von absolutem Alkohol aber unter Abscheidung von Salmiak gelöst wird. Erhitzt man das mit salzs. Gas gesättigte Hydrobenzamid auf 160 bis 230°, so destillirt unter Aufschäumen ein ölartiges Liquidum über, welches Benzonitril neben einem chlorhaltigen Körper von unbestimmter Zusammensetzung (Chlortoluenyl?) enthält. Der Rückstand zerfällt durch absoluten Alkohol in einen unlöslichen Theil und in einen löslichen. Der unlösliche Theil ist stickstoffhaltig, besitzt aber keine basischen Eigenschaften und annähernd die Zusammensetzung des Lophins $C_{42}H_{16}N_2$ (3). Eine aus dieser letzteren Sub-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 151; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 368; Chem. Centr. 1860, 113. — (2) Zur Gewinnung von Hydrobenzamid in schönen Krystallen empfiehlt Ekman, das Bittermandelöl mit dem gleichen Vol. Aether und concentrirtem wässerigen Ammoniak gemischt der Ruhe zu überlassen. — (3) Ekman hat die Löslichkeit dieses indifferenten Körpers $C_{42}H_{16}N_2$, sowie die des Lophins in absolutem Alkohol und Aether bestimmt. Die eine Probe Lophin (I) war von Ekman, die andere (II) von Göfsmann dargestellt.

		Indiff. Körper $C_{42}H_{16}N_2$	Lophin I		Lophin II	
100 Th. Alkohol lösen	bei 16°	0,07	bei 21°	0,91	bei 21°	0,84
	beim Siedep.	0,33-037	bei 19°	0,81		
			b. Siedep.	2,75	b. Siedep.	2,70
100 Th. Aether lösen			bei 19°	0,26	bei 20°	0,32-0,33
	beim Siedep.	0,69-0,74	bei 21°	0,32.		

Zur Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wurden die warm gesättigten Flüssigkeiten 24 Stunden in mit Chlorcalciumröhren verschlossenen Gefäfsen häufig geschüttelt, dann rasch filtrirt, gewogen und verdunstet. Zur Bestimmung der Löslichkeit in kochendem Alkohol und Aether wurden die Lösungen in gewogene Glaskügelchen aufgesaugt, diese nach dem Zuschmelzen wieder gewogen, die Spitzen abgebrochen und nun das Gewicht des Verdampfungsrückstandes (mit der entleerten Kugel) ermittelt.

Hydrobenzamid.

stanz dargestellte Nitroverbindung gab bei der Analyse der Formel $C_{46}H_{16}N_4O_8$ entsprechende Zahlen; Ekman betrachtet sie indessen nach der Formel $C_{42}H_{14}(NO_4)_2N_2$ zusammengesetzt. Der in Alkohol lösliche Theil des obigen Rückstandes enthält neben einem harzartigen und einem ölartigen Körper von nicht ermittelter Zusammensetzung die salzs. Salze dreier Basen, von welchen die eine Lophin, $C_{42}H_{16}N_2$, ist; die zweite, sternförmig in Nadeln krystallisirende und bei 200⁰ schmelzende Base gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen Ekman als wahrscheinlich die Formel $C_{42}H_{20}N_2$ berechnet; die dritte Base, deren salzs. Salz, als in Wasser sehr leicht löslich, in der Mutterlauge blieb, ist ölartig, leicht in warmem Wasser löslich und hat nach der Analyse des salzs. Salzes und des Platinsalzes die Formel $C_{28}H_{12}N_2$. — Mit Wasser zerlegt sich das mit salzs. Gas gesättigte Hydrobenzamid in Bittermandelöl und in Salmiak; mit absolutem Alkohol zerfällt es nach der Gleichung : $C_{42}H_{18}N_2, 2\,HCl + 6\,C_4H_6O_2 = 2\,NH_4Cl + 3\,\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ in Salmiak und in Aethylbenzoläther. Dafs sich unter den Zersetzungsproducten auch Bittermandelöl vorfand, schreibt Ekman einem Wassergehalt des (mit Natrium entwässerten) Alkohols zu. — W. Lieke (1) beobachtete bei der Zersetzung von salzs. Hydrobenzamid mittelst absoluten Alkohols neben Salmiak und Aethylbenzoläther ebenfalls Bittermandelöl, dessen Bildung er in gleicher Weise wie Ekman zu erklären sucht.

R. Otto (2) hat das Verhalten des Hydrobenzamids zu schwefliger Säure untersucht. In der vermischten Lösung beider in absolutem Alkohol scheidet sich nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag ab, der am Gewicht mehr beträgt, als das angewendete Hydrobenzamid. Die Flüs-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 303; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 374; Chem. Centr. 1860, 120. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 305; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 314; Chem. Centr. 1860, 120.

sigkeit liefert bei der Destillation zuerst Weingeist, dann Aethylbenzoläther, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\} O_4$. Der weiſse Niederschlag ist schwefligs. Bittermandelöl-Ammoniak, $C_{14}H_5(NH_4)S_2O_6$, das beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure 3 At. Wasser bindet. Die wasserfreie Verbindung ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen sublimirt der gröſsere Theil; der bei 200° bleibende Rückstand besteht aus Lophin und anderen stickstoffhaltigen Körpern. Beim Verdunsten concentrirter Lösungen von schwefligs. Bittermandelöl-Ammoniak oder der entsprechenden Natronverbindung und Chlorbaryum über Schwefelsäure erhält man Nadeln oder verwitternde vierseitige Tafeln von der Formel $C_{14}H_5BaS_2O_6 + 3HO$ (1). Aus einem Gemisch concentrirter Lösungen von salpeters. Natron und schwefligs. Bittermandelöl-Ammoniak scheiden sich nach 24 Stunden groſse durchsichtige Krystalle der Natronverbindung $C_{14}H_5NaS_2O_6 + 4HO$ ab. Hydrobenzamid.

H. Schwanert (2) hat das Verhalten der Hippursäure zu Phosphorsuperchlorid und zu wasserfreier Schwefelsäure untersucht. Phosphorsuperchlorid wirkt erst in gelinder Wärme auf die Säure ein; bei Anwendung gleicher Aequivalente entwickelt sich nur Phosphoroxychlorür neben Salzsäure und es bleibt ein brauner, in Alkohol und Ammoniak löslicher und daraus durch Wasser oder Salzsäure harzartig fällbarer Rückstand. Destillirt man dagegen die Hippursäure (nicht mehr als etwa 10 Grm.) mit 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid, so geht zuerst fast nur Phosphoroxychlorür, zwischen 180 und 200° ein dickflüssiges Liquidum und dann zwischen 220 und 250° eine krystallinisch erstarrende Masse über. Das von den Krystallen getrennte Hippursäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 300. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 59; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 366; Chem. Centr. 1860, 11; Rép. chim. pure I, 596.

Hippursäure. Destillat lieferte bei wiederholter Rectification bis 120° Phosphoroxychlorür, dann bei 196° siedendes Chlorbenzoyl, $C_{14}H_5O_2$, Cl, und ein über 200° siedendes, beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch werdendes Oel von der Formel $C_{18}H_6ClNO_2$; dieselbe Zusammensetzung besitzen auch die bei der ersten Destillation erhaltenen Krystalle. Die Verbindung zerfliefst unter Aether in gelinder Wärme zu einem gelblichen Oel, ohne sich merklich zu lösen; beim Erkalten krystallisirt sie wieder in flachen vierseitigen monoklinoëdrischen Säulen, die an ihren Enden durch zwei Flächen begrenzt sind. Sie schmilzt zwischen 40 und 50°, destillirt ohne Veränderung bei 200°, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und daraus nur schwierig krystallisirbar. Die Lösung wird weder durch Platinchlorid noch durch Quecksilberchlorid oder salpeters. Silber gefällt. Von wässeriger oder weingeistiger Kalilösung wird die Verbindung nicht zersetzt; bei wiederholtem Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie theilweise in Ammoniak und Benzoësäure; auch wässeriges Ammoniak bewirkt bei 130° nur theilweise Zersetzung. Salzs. Gas wird von der Verbindung in einem nahezu der Formel $C_{18}H_6ClNO_2$, HCl entsprechenden Verhältnifs absorbirt; das Product verliert aber die Säure schon beim Verdunsten der weingeistigen Lösung über Schwefelsäure. Eine zweite krystallinische Verbindung von der Formel $C_{18}H_5Cl_2NO_2$ erhält man, jedoch nur in geringer Menge, bei der Destillation von Hippursäure mit Phosphorsuperchlorid durch wiederholte Rectification des zuletzt übergehenden Oels. Sie krystallisirt ebenfalls, ist aber leicht löslich in Aether. — Mit den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure verwandelt sich die Hippursäure in eine braune Flüssigkeit, deren wässerige Lösung nach dem Neutralisiren mit kohlens. Bleioxyd, Zersetzen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten eine bräunlichgelbe, amorphe, zerfliefsliche Masse von *Sulfohippursäure* liefert. Das neutrale Barytsalz dieser Säure hat die Formel $C_{18}H_7Ba_2NS_2O_{12}$

$+ 2HO$. Durch Kochen der Säure mit Bleioxydhydrat wurde ein Bleisalz erhalten, dessen Oxydgehalt annähernd der Formel $C_{18}H_5Pb_2NS_2O_{10} + 2PbO$ entsprach. Die Bildung der Sulfohippursäure geht vor sich gemäfs der Gleichung : $C_{18}H_9NO_6 + S_2O_6 = C_{18}H_9NS_2O_{12}$. Mit salpetriger Säure behandelt liefert die Sulfohippursäure nicht Sulfobenzoglycolsäure, sondern Sulfobenzoësäure, $C_{14}H_6S_2O_{10}$, neben einer öligen, wahrscheinlich Glycolsäure enthaltenden Substanz. — Nitrohippursäure liefert nach Schwanert durch anhaltendes Behandeln ihrer Lösung in gesättigtem Schwefelammonium mit Schwefelwasserstoff und Ansäuern der verdampften Flüssigkeit mit Salzsäure oder besser mit Salpetersäure die *Amidohippursäure*, $C_{18}H_{10}N_2O_6$, welche in leichten weifsen Blättchen krystallisirt, sich in 360 bis 370 Th. Wasser von 20°, in 1200 Th. absolutem Alkohol von 15°, aber nicht in Aether löst. In kochendem Wasser und Weingeist ist sie leicht löslich, ebenso in Säuren und Alkalien. Die Lösungen färben sich rasch braun. Mit concentrirter Salzsäure bilden sich braune, leicht zersetzbare Krystallblättchen, deren Chlorgehalt der Formel $C_{18}H_{10}N_2O_6, HCl$ entsprach. Hippursäure.

A. W. Hofmann (1) hat die chemischen Verhältnisse einer neuen flüchtigen, von Gg. Merck dargestellten Säure der Vogelbeeren ermittelt. Sie ist der Träger des eigenthümlichen, durchdringenden Geruchs, welcher sich beim Abdampfen des theilweise mit Kalk gesättigten Saftes entwickelt. Destillirt man die Flüssigkeit, aus welcher sich beim unvollständigen Sättigen des Saftes der unreifen Vogelbeeren mit Kalkmilch der neutrale äpfels. Kalk abgesetzt hat, in einer kupfernen Blase, zuletzt unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, so er- Sorbinsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 129; Chem. Soc. Qu. J. XII, 43; im Ausz. London R. Soc. Proc. IX, 681; Phil. Mag. [4] XVIII, 379; Compt. rend. XLVIII, 297; Instit. 1859, 51; Rép. chim. pure I, 307; J. pr. Chem. LXXVII, 409; Chem. Centr. 1859, 310.

Sorbinsäure. hält man ein saures Destillat, aus welchem, nach dem Sättigen mit kohlens. Natron und Verdampfen, durch verdünnte Schwefelsäure ein braunes Oel abgeschieden wird. Durch Auflösen in Aether und Rectification des Oels nach dem freiwilligen Verdampfen des Aethers erhält man es rein. Frisch destillirt bildet es eine wasserklare Flüssigkeit, deren Dämpfe im concentrirten Zustande widerwärtig, fast betäubend riechen. Sein spec. Gew. ist = 1,068 bei 15°; es siedet constant bei 221°, stets verwandelt sich aber bei der Destillation ein Theil des Oels, selbst im Wasserstoffstrom, in eine harzartige, gelbe Substanz. Das Oel hat die Eigenschaften einer schwachen Säure; es löst sich mit saurer Reaction nicht unbeträchtlich in Wasser und in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether. Seine Lösungen in Ammoniak, Alkalien, Kalk- und Barytwasser trocknen zu amorphen Rückständen ein; aus kohlens. Alkalien treibt es, indem es sich darin löst, die Kohlensäure nicht aus. Säuren zersetzen diese Verbindungen, unter Ausscheidung des ursprünglichen Körpers. Salpeters. Silber erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen weifsen gallertartigen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag. Die Analyse ergab für das Oel die Formel $C_{12}H_8O_4$, für die Silberverbindung $C_{12}H_7AgO_4$. Erwärmt man das Oel gelinde mit festem Kalihydrat oder kocht man es einige Zeit mit concentrirter Salzsäure, so erleidet es eine merkwürdige Umwandlung, sofern eine neue isomere und krystallisirbare Säure entsteht. Hofmann nennt die erstere ölartige Säure *Parasorbinsäure*, die letztere krystallisirbare *Sorbinsäure*. Die Sorbinsäure läfst sich durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser leicht rein erhalten; sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Aus einer siedenden Mischung von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser krystallisirt sie in zolllangen weifsen Krystallnadeln. Sie ist geruchlos, schmilzt bei 134°,5, verflüchtigt sich ohne Zersetzung und zersetzt kohlens. Salze. Ihre Analyse ergab ebenfalls die For-

mel $C_{12}H_{8}O_{4}$; das Silbersalz, $C_{12}H_{7}AgO_{4}$, ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, das Barytsalz, $C_{12}H_{7}BaO_{4}$, krystallisirt in silberglänzenden Schuppen, ebenso das Kalksalz, $C_{12}H_{7}CaO_{4}$. Das Kali- und Natronsalz krystallisiren nur schwierig. Das in langen Nadeln krystallisirbare Ammoniaksalz wird in concentrirter Lösung durch Chlorcalcium und die meisten schweren Metallsalze, aber nicht durch Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlormagnesium gefällt. Der Aethyläther der Sorbinsäure, $C_{12}H_{7}(C_{4}H_{5})O_{4}$, riecht aromatisch, ähnlich dem Benzoësäureäther, und siedet bei 195°,5; er entsteht durch Einleiten von salzs. Gas in die alkoholische Lösung der Säure und durch Einwirkung von Sorbylchlorid auf Alkohol. *Sorbylchlorid* entsteht durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die Säure oder von Phosphorchlorür auf das Kalisalz; es wird durch Wasser unter Rückbildung der Säure zersetzt, bildet mit Alkohol den Aether, mit Ammoniak Sorbamid und mit Phenylamin Sorbanilid. Das *Sorbamid*, $C_{12}H_{9}NO_{2} = C_{12}H_{7}O_{2}, H_{2}, N$, bildet weifse, leicht schmelzbare, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln; es entsteht durch Einwirkung von trockenem kohlens. Ammoniak auf rohes Sorbylchlorid, oder auch von wässerigem Ammoniak auf den Sorbinsäureäther bei 120°. Das *Phenylsorbamid* (Sorbanilid) ist ein krystallinisch erstarrendes Oel. Beim Erhitzen der Sorbinsäure mit Barythydrat entsteht, neben kohlens. Baryt, ein flüssiger aromatischer Kohlenwasserstoff. Die Sorbinsäure gehört hiernach einer neuen Reihe von Säuren an, welche zu den gewöhnlichen fetten und aromatischen Säuren in naher Beziehung steht. Sorbinsäure.

A. Souchay und C. Groll (1) haben die Salze der Ameisensäure mit den Alkalien und alkalischen Erden untersucht. Das Kalisalz, $C_{2}HKO_{4}$, krystallisirt schwierig in rhombischen Säulen oder rhombischen Pinakoïden; es ist zerfliefslich, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwerer Ameisensäure.

(1) J. pr. Chem. LXXVI, 470.

Ameisensäure. löslich, schmilzt bei 150°. — Das Natronsalz, C_2HNaO_4, krystallisirt leichter in rhombischen Säulen mit zugeschärften Seitenflächen und rhombischen Pinakoïden, die bei 200° schmelzen, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol etwas schwieriger, in Aether nicht löslich sind. Ein sehr leicht verwitterndes Salz mit 2 At. Wasser, wie es Göbel untersuchte, wurde ebenfalls erhalten. — Das Lithionsalz, $C_2HLiO_4 + 2HO$, krystallisirt in grofsen luftbeständigen rhombischen Prismen, welche erst bei 100° den Wassergehalt verlieren. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und Aether. — Das Ammoniaksalz, $C_2H(NH_4)O_4$, krystallisirt in federartig vereinigten rhombischen, beinahe rectangulären Tafeln, welche etwas zerfliefslich sind und bei 100° unter Ammoniakverlust schmelzen. — Das Barytsalz, C_2HBaO_4, bildet grofse, stark glänzende rhombische Säulen, welche sich in etwa 4 bis 5 Th. Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen. — Das Strontiansalz, $C_2HSrO_4 + 2HO$, krystallisirt in stark glänzenden sechsseitigen rhombischen Säulen mit oben dachförmig abgestumpften Flächen. Bei 100° verliert das in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche Salz den ganzen Wassergehalt. — Das Kalksalz, C_2HCaO_4, krystallisirt schwierig in rhombischen Säulen mit zugespitzten Endflächen. Es ist luftbeständig, in 8 bis 10 Th. Wasser löslich, in Weingeist und Aether unlöslich. — Das Magnesiasalz, $C_2HMgO_4 + 2HO$, bildet mikroscopische rhombische Prismen und Octaëder, verwittert an der Luft und löst sich in etwa 13 Th. Wasser, nicht in Alkohol und Aether. Es verliert bei 100° den ganzen Wassergehalt. — Vergl. auch Heusser's Angaben über die Krystallform und Zusammensetzung mehrerer ameisens. Salze im Jahresbericht f. 1851, 434.

Ameisens. Lithion krystallisirt nach Handl (1) rhombisch, mit den Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . P . \bar{P} \infty . 2\breve{P} \infty$;

(1) Wien. Acad. Ber. XXXII, 262.

es ist $\infty P : \infty P = 113^{0}52'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 106^{0}42'$, $2\breve{P}\infty : 2\breve{P}\infty$ daselbst $= 91^{0}48'$. — Ameisens. Cadmiumoxyd-Baryt bildet nach Handl (1) rhombische Krystalle, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty\breve{P}\infty . \bar{P}\infty$ ($\infty P : \infty P = 84^{0}10'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 118^{0}30'$).

J. A. Wanklyn (2) hat die Essigsäure in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl synthetisch dargestellt, wie die Propionsäure aus Natriumäthyl und Kohlensäure (3). Leitet man durch Natriummethyl, wie man es, gemengt mit Zinkmethyl, beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Zinkmethyl erhält, einen Strom von Kohlensäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt dann zu einer festen Masse. Zerreibt man dann dieselbe mit etwas Quecksilber, um etwa vorhandenes Natrium in ein Amalgam zu verwandeln, und destillirt mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man ein saures Destillat, in welchem die Anwesenheit der Essigsäure von Wanklyn auf das Bestimmteste nachgewiesen wurde. Es entsteht demnach bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl essigs. Natron nach der Gleichung : $C_2O_4 + Na, C_2H_3 = C_4H_3NaO_4$. Wanklyn überzeugte sich, daſs die erhaltene Essigsäure nicht durch Oxydation des vorhandenen Aethers entstanden sein konnte, denn eine nicht mit Kohlensäure behandelte ätherische Lösung des Natriummethyls lieferte bei der Destillation mit Schwefelsäure keine Essigsäure. Essigsäure.

Essigs. Cadmiumoxyd, $CdO, C_4H_3O_3 + 3HO$, krystallisirt nach Handl (4) monoklinometrisch, in der Com-

(1) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 388. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 234; London R. Soc. Proc. X, 4; Phil. Mag. [4] XVIII, 534; Chem. Gaz. 1859, 317; Ann. ch. phys. [3] LVII, 358; J. pr. Chem. LXXVIII, 123; Chem. Centr. 1859, 847. — (3) Jahresber. f. 1858, 378. — (4) Wien. Acad. Ber. XXXII, 253.

Essigsäure. bination $\infty P \,.\, \infty P\infty \,.\, 0P^{\cdot} \,.\, - P\infty$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 42^0 42'$, $0P : \infty P\infty = 101^0 26'$, $0P : \infty P = 94^0 9'$, $0P : - P\infty = 145^0 14'$, $\infty P\infty : - P\infty = 136^0 11'$.

Nach Scheurer-Kestner (1) entsteht auf Zusatz von Salpetersäure zu einer siedenden Auflösung von essigs. Eisenoxydul in freier Essigsäure eine dunkelrothe Flüssigkeit, in welcher die vollkommene Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd erst dann eintritt, wenn das zweite Aequivalent Salpetersäure zugefügt ist. Bei hinreichend concentrirter Lösung scheiden sich während des Erkaltens blutrothe Krystalle aus, welche von der Mutterlauge getrennt, mit Aether abgewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt rothe Nadeln von der Formel Fe_2O_3, NO_5, $2\,C_4H_3O_3$, $6\,HO$ bilden. Die wässerige Lösung dieses Salzes wird beim Sieden zersetzt, indem Eisenoxyd niederfällt und ein Gemenge von Essigsäure und Salpetersäure entweicht. Ein Ueberschufs von Essigsäure verzögert diese Zersetzung; man kann dann die Lösung in gelinder Wärme zur Krystallisation verdampfen. Das nämliche Salz entsteht auch durch Einwirkung von Essigsäure auf das in Wasser lösliche basisch-salpeters. Eisenoxyd, Fe_2O_3, NO_5. Es krystallisirt, wenn man das Gemenge einige Stunden in gelinder Wärme stehen läfst und dann unter Zusatz von überschüssiger Essigsäure verdunstet. Erhitzt man aber unmittelbar nach dem Zufügen der Essigsäure, so zersetzt sich das basisch-salpeters. Salz; in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit auf 100⁰ erwärmt, zerfällt das Salz ebenfalls und man erhält eine Lösung, welche im durchfallenden Licht klar, im auffallenden aber trübe erscheint. Fügt man dem vorstehenden Salz noch 1 Aeq. Salpetersäure zu, so entsteht ein neues

(1) Bullet. de la soc. chim. de Paris, séance du 17 Août 1859; im Ausz. Rép. chim. pure II, 81.

Salz in dunkleren körnigen Krystallen, deren Formel nicht festgestellt ist. Durch Einwirkung von Essigsäure auf das basisch-salpeters. Eisenoxyd Fe_2O_3, $2\,NO_5$ erhält man kleine, meist gekreuzte Prismen, für welche Scheurer-Kestner nach einer Analyse die Formel Fe_2O_3, $2\,NO_5$, $C_4H_3O_3$, $8\,HO$ als wahrscheinlich betrachtet. Krystallisirtes Eisenchlorür, in Essigsäure gelöst und mit Salpetersäure oxydirt, liefert gelbrothe Krystalle, welche auf 2 Aeq. Eisen 1 Aeq. Chlor enthalten. Scheurer-Kestner drückt demnach die Reaction durch die Gleichung : $4\,FeCl + C_4H_3O_3 + 2\,NO_5 = (Fe_2O_3,\ NO_5,\ C_4H_3O_3,\ HCl) + Fe_2Cl_3 + NO_2$ aus. Essigsäure.

Nach Schlagdenhauffen's (1) Angabe besteht das Hauptproduct der Einwirkung von Chlorschwefel ClS auf wasserfreies essigs. Natron oder essigs. Bleioxyd aus Essigsäure-Anhydrid; aufserdem bilde sich schweflige Säure, Schwefelmetall, Chlormetall und schwefels. Salz. Bei stärkerem Erhitzen erhalte man neben Kohlenoxyd, Aceton und freiem Schwefel eine gelbe, erstickend riechende Flüssigkeit. Vergl. Jahresber. f. 1856, 485.

Unterwirft man, nach C. Nachbaur (2), ein Gemenge von Cyanquecksilber und entwässertem essigs. Kalk (nicht mehr als etwa 2 Loth) der trockenen Destillation, so erhält man eine gelbliche, bald braun werdende, nach Blausäure riechende Flüssigkeit, in welcher nach der Angabe von Bonnet (3) die dem Chloroform entsprechende Cyanverbindung, das Cyanoform, enthalten sein soll. Sie enthält aber, wie Nachbaur zeigt, neben Acetonitril, Aceton und Blausäure eine neue Base von der Formel $C_{16}H_{18}N_4$, die man in folgender Weise daraus abscheidet. Man destillirt die Flüssigkeit, wobei etwa die Hälfte zwischen

(1) Ann. ch. phys. [3] LVI, 299. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXV, 148; Ann. Ch. Pharm. CX, 303; J. pr. Chem. LXXVII, 398; Chem. Centr. 1859, 616; Chem. Gaz. 1859, 421; Rép. chim. pure I, 517. — (3) L. Gmelin's Handb. der Chem., 4. Aufl., IV, 509.

Essigsäure. 77 und 80° übergeht, und wechselt die Vorlage, sowie ein Tropfen des Destillats mit gesättigter Oxalsäurelösung oder concentrirter Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Die nun übergehende Portion enthält die neue Base. Das farblose, unangenehm nach Propylamin riechende Destillat, aus dem sich die Base selbst nicht rein abscheiden läfst, reagirt alkalisch, zersetzt sich beim Erhitzen für sich oder mit Wasser unter Freiwerden von Blausäure, und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Platinchlorid erzeugt darin eine spärliche krystallinische Fällung; mit salpeters. Silberoxyd entsteht Cyansilber, mit Eisenchlorid ein brauner Niederschlag, der bei richtigem Verhältnifs durch Erhitzen blau wird; Quecksilberoxyd liefert unter Gasentwickelung Cyanquecksilber. Sättigt man das Destillat vorsichtig mit Oxalsäure, so erhält man ein Haufwerk weifser nadelförmiger Krystalle, die durch Pressen und Waschen mit kaltem Wasser rein erhalten werden. Durch Erwärmen mit Wasser werden sie zersetzt, in Blausäure, welche entweicht, und in oxals. Ammoniak. Die Analyse des Salzes ergab die Formel $C_{20}H_{20}N_4O_8 = C_{12}H_{18}N_2, Cy_2 + C_4H_2O_8$. Das in gleicher Weise dargestellte, in einem geringen Ueberschufs von Schwefelsäure sehr leicht lösliche schwefels. Salz hat die Formel $C_{16}H_{20}N_4O_8S_2 = C_{12}H_{18}N_2, Cy_2 + S_2H_2O_8$. Die Verbindungen mit Salzsäure, Salpetersäure und Bernsteinsäure sind nicht krystallisirbar und zerfliefslich. Quecksilberjodid löst sich in der Base beim Erwärmen in beträchtlicher Menge, unter Bildung mehrerer Verbindungen. Sättigt man eine mäfsig concentrirte wässerige Lösung in der Wärme mit Jodquecksilber, so erhält man beim Erkalten silberglänzende Blätter, die an der Luft roth werden und sich nur wenig in kaltem Wasser lösen. Ihre Analyse entsprach der Formel $C_{16}H_{18}N_4Hg_8J_4$. Nachbaur vermuthet, dafs sie einen Theil des Quecksilbers an Cyan gebunden enthalten und dafs die Constitution der neuen Base analog der des Cyananilins sei :

Cyananilin : Neue Base :

$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + Cy_2$ $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\(C_2H_3)_2\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}N_2 + Cy_2$ oder $\left.\begin{matrix}(C_6H_7)_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + Cy_2$.

Cyangas wird von Trimethylamin unter dunkelbrauner Färbung und Bildung eines braunen Niederschlags absorbirt. Die wässerige Lösung löst Jodquecksilber auf und giebt eine krystallinische Verbindung, die unter dem Mikroscop betrachtet keine Aehnlichkeit mit der der neuen Base hat.

G. Städeler (1) beschreibt ein Verfahren zur Bereitung des Essigsäurealdehyds, welches rasch ausführbar ist und die Verluste vermeidet, welche bei der gewöhnlichen Darstellungsmethode durch die wiederholten Rectificationen herbeigeführt werden. Der Apparat besteht aus einer tubulirten und mit einem Trichterrohr versehenen Retorte, deren Vorlage mittelst des nach oben gerichteten Tubulus mit einem (in einer geeigneten Glasglocke befindlichen) Schlangenrohr und dieses mit zwei (zur Aufnahme des Aldehyds bestimmten) Cylindern communicirt, welche durch Röhren mit einander verbunden sind. Man nimmt auf 100 Th. Weingeist 150 Th. zweifach-chroms. Kali in erbsengroſsen Stücken und 200 Th. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt wird. Dem erkalteten Gemisch von Schwefelsäure und Wasser fügt man den Weingeist zu und läſst dieses (durch Eis und Kochsalz abgekühlte) Gemisch mit der Vorsicht zu dem in der Retorte befindlichen (und ebenfalls abgekühlten) chroms. Kali flieſsen, daſs eine zu starke Erhitzung vermieden wird. Entfernt man von der nur zu $^1/_3$ angefüllten Retorte die Kältemischung, so kommt der Inhalt von selbst ins Sieden, welches, wenn es nach und nach schwächer wird, durch Erwärmung unterhalten wird, so lange sich an dem geöffneten Tubulus der Retorte noch der Geruch nach Aldehyd Aldehyd.

(1) J. pr. Chem. LXXVI, 54; Chem. Centr. 1859, 684; Rép. chim. pure I, 306.

Aldehyd. bemerken läfst. Sobald sich in der Vorlage Flüssigkeit angesammelt hat, erhitzt man diese mit der Spirituslampe, um das Aldehyd sogleich in das (mit Wasser von 50 bis 60° umgebene) Schlangenrohr zu treiben. Wasser, Weingeist, Acetal, sowie der gröfsere Theil des gebildeten Essigäthers werden condensirt und fliefsen wieder in die Vorlage zurück, während das Aldehyd sich theils im ersten Cylinder ansammelt, theils im zweiten durch Aether zurückgehalten wird. Nach beendigter Destillation vermischt man den Aether mit dem Inhalt des ersten Cylinders, sättigt bei guter Abkühlung mit trockenem, durch ein weites Rohr einströmendem Ammoniak, und sammelt nach 12stündigem Stehen das ausgeschiedene Aldehyd-Ammoniak; die überstehende Flüssigkeit enthält eine weitere Menge davon, die sich erst allmälig daraus abscheidet. 100 Th. Weingeist liefern so 40 Th. Aldehyd-Ammoniak; bei Anwendung zweier grofser und passender Retorten läfst sich leicht in einem Tage $^1/_2$ Pfund der Verbindung gewinnen.

Aus dem Aldehyd hatten Wurtz (1) und Geuther (2) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid eine von dem Ersteren als *Chloräthyliden* bezeichnete, mit dem Chloräthylen isomere Verbindung $C_4H_4Cl_2$ erhalten. Beilstein (3) hat gezeigt, dafs diese Verbindung (*A*) mit dem von Regnault (4) als erstes Chlorsubstitutionsproduct des Chloräthyls erhaltenen s. g. Chlorür des gechlorten Aethyls (*B*) identisch ist. Er zeigt dies durch Vergleichung der für beide Verbindungen vorliegenden Angaben und durch die von ihm selbst angestellten Versuche; nach letzteren siedet *B* schon gegen 60° und giebt dasselbe auch bei der Einwirkung von Aether-Natron s. g. Chloraldehyden oder

(1) Jahresber. f. 1858, 289. — (2) Daselbst 288. — (3) Compt. rend. XLIX, 134; Instit. 1859, 239; Rép. chim. pure I, 505; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 110; J. pr. Chem. LXXIX, 59; Chem. Centr. 1859, 848; ausführlicher Bull. soc. chim. du 22 Juillet 1849. — (4) Ann. ch. phys. [3] XIX, 193; Ann. Ch. Pharm. XXXIII, 310.

gechlortes Aethylen C_4H_3Cl unter gleichzeitiger Bildung einer kleinen Menge Acetal; *A* und *B* haben denselben Geruch, zerfallen beide bei dem Erhitzen mit alkoholischer Lösung von essigs. Kali im Oelbad zu Chlorwasserstoffsäure und Chloraldehyden, geben in gleicher Weise bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung Chlorammonium und Chloraldehyden; *A* wird durch Chlor leicht angegriffen und giebt bei Einwirkung desselben im directen Sonnenlicht, wie *B*, bald Krystalle von Anderthalb-Chlorkohlenstoff. Aldehyd.

Die von Wurtz und Frapolli (1) bewerkstelligte Umwandlung des Aldehyds zu Acetal veranlaſste Hofacker und Beilstein zu Versuchen, welche der Letztere zu Ende führte, über die Umwandlung des Acetals zu Aldehyd (2). Bei 2tägigem Erhitzen des Acetals mit krystallisirbarer Essigsäure auf 150 bis 200° bildet sich neben dem schon von Wurtz wahrgenommenen essigs. Aethyl auch Aldehyd ($C_{12}H_{14}O_4 + 2C_4H_4O_4 = 2C_8H_8O_4 + C_4H_4O_2 + 2HO$). Dieselben Producte entstehen bei 2tägigem Erhitzen des Acetals mit wasserfreier Essigsäure auf 150 bis 200°. Da hierbei stets bei der Zersetzung von 1 Aeq. Acetal 1 Aeq. Aldehyd frei wird, vermuthete Beilstein, es möge bei der Zersetzung des Acetals mittelst Phosphorsuperchlorid das bei der Einwirkung des letzteren auf Aldehyd sich bildende s. g. Chloräthyliden entstehen, welche Vermuthung indessen nicht durch den Versuch bestätigt wurde. Bezüglich des Verhaltens des Acetals zu Phosphorsuperchlorid fand Beilstein (3), daſs sehr heftige Einwirkung statt findet, Chloräthyl und Phosphoroxychlorid sich bilden, die Bildung von Chloräthyliden

(1) Jahresber. f. 1858, 289 f.; ausführlich ist die Untersuchung veröffentlicht Ann. ch. phys. [3] LVI, 139. — (2) Bull. soc. chim. du 25 Févr. 1859; Compt. rend. XLVIII, 1121; Rép. chim. pure I, 506; Instit. 1859, 207; Ann. Ch. Pharm. CXII, 239; J. pr. Chem. LXXVIII, 377. — (3) Bull. soc. chim. du 27 Mai 1859; Ann. Ch. Pharm. CXII, 240.

Aldehyd. oder Chloraldehyden sich aber nicht nachweisen liefs; das Product der Einwirkung von 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid auf 1 Aeq. Acetal schied bei der Zersetzung mittelst Wasser ein von Beilstein für $C_8H_9Cl_3$ gehaltenes Oel aus, das Product der Einwirkung jener beiden Körper nach gleichen Aequivalenten bei der allmäligen Zersetzung durch eingebrachte Eisstückchen ein von Beilstein für $C_8H_9ClO_2$ gehaltenes Oel (diese beiden Chlorverbindungen wurden nur in geringer Menge erhalten); Beilstein hält die Gleichungen :

$$C_{12}H_{14}O_4 + 2\,PCl_5 = C_8H_9Cl_3 + C_4H_5Cl + 2\,PO_2Cl_3$$
$$\text{und } C_{12}H_{14}O_4 + PCl_5 = C_8H_9ClO_2 + C_4H_5Cl + PO_2Cl_3$$

für wahrscheinlich.

W. Heintz und J. Wislicenus (1) haben gezeigt, dafs die Aldehydsäure $C_4H_4O_3$, welche nach der Annahme von Liebig (2) bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Aldehyd als intermediäre Verbindung zwischen diesem und der Essigsäure entstehen soll, nicht existirt und dafs hierbei lediglich Essigsäure gebildet wird.

Läfst man, nach Th. Harnitz-Harnitzky (3), Chlorkohlenoxyd in einem Ballon auf dampfförmiges Aldehyd einwirken, so tritt eine reichliche Entwickelung von Chlorwasserstoff ein; leitet man die gasförmigen Producte in eine stark abgekühlte Vorlage, so verdichtet sich eine Flüssigkeit, welche bald zu länglichen Blättchen erstarrt. Diese schmelzen ungefähr bei 0°, die Flüssigkeit siedet bei 45°. Die Analyse dieser Verbindung wie ihre Dampfdichte führen zur Formel C_4H_3Cl; ihre Bildung ergiebt sich aus der Gleichung : $C_4H_4O_2 + C_2O_2Cl_2 = C_4H_3Cl + HCl + C_2O_4$. Harnitz-Harnitzky nennt die Ver-

(1) Pogg. Ann. CVIII, 101; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 305. — (2) Ann. Pharm. XIV, 133; Berzelius' Jahresber. XVI, 315. — (3) Compt. rend. XLVIII, 649; Instit. 1859, 148; Bull. soc. chim., séance du 8 Févr. 1859; Rép. chim. pure I, 308; Ann. Ch. Pharm. CXI, 192; Chem. Centr. 1859, 322.

Aldehyd.

bindung *Chloraceten;* sie ist isomer mit dem gechlorten Aethylen, unterscheidet sich aber von demselben durch ihre physikalischen Eigenschaften, wie durch ihr Verhalten zu Wasser. Tropft man Chloraceten in Wasser, so sinkt es unter, wird butterartig und löst sich bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung auf. Die Lösung wird durch Silbersalze gefällt und die überstehende, überschüssiges Silber enthaltende Flüssigkeit giebt mit Ammoniak versetzt und erwärmt einen Silberspiegel. Die Zersetzungsproducte sind demnach Chlorwasserstoff und Aldehyd : $C_4H_3Cl + H_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2 + HCl$. Läfst man Chloraceten bei 100° in einer zugeschmolzenen Röhre auf benzoës. Baryt einwirken und behandelt dann die harte Masse mit Aether, so bleibt Chlorbaryum neben unzersetztem benzoës. Salz ungelöst und der Aether hinterläfst nach dem Verdunsten grofse Krystalle von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Zimmtsäure, deren Bildung sich nach der Gleichung : $C_4H_3Cl + C_{14}H_5BaO_4 = BaCl + C_{18}H_8O_4$ erklärt. Diese Bildungsweise der Zimmtsäure ist der durch Chloracetyl und Benzoylwasserstoff von Bertagnini (1) bewirkten ähnlich; sie macht es wahrscheinlich, dafs man aus Gliedern der Säurereihe $C_nH_nO_4$ zu denen der Reihe $C_nH_{n-2}O_4$ übergehen kann.

A. Geuther und R. Cartmell (2) haben das Verhalten des Essigsäure-Aldehyds und einiger anderen Aldehyde zu Wasserstoffsäuren untersucht; wir lassen die Resultate dieser Untersuchungen hier zusammen stehen. Dafs sich wasserfreie organische Säuren mit Aldehyden verbinden, war schon früher von Geuther (3) dargethan; auch hat

(1) Jahresber. f. 1856, 473. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 1; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. X, 108; Phil. Mag. [4] XIX, 309; Chem. Gaz. 1859, 356; Chem. Centr. 1860, 102; J. pr. Chem. LXXIX, 360; Rép. chim. pure II, 18. — (3) Jahresber. f. 1858, 292.

Aldehyd. A. Lieben (1) das Verhalten von salzs. Gas zu Aldehyd bereits untersucht. Sättigt man wasserfreies *Acroleïn* (2) mit salzs. Gas, so bildet sich ein dickflüssiges klares Oel, welches nach dem Waschen mit viel kaltem Wasser und Stehen über Schwefelsäure in eine verfilzt sammtartige weifse Krystallmasse von der Zusammensetzung $C_6H_4O_2$, HCl übergeht. Die bei 32° schmelzbare Verbindung schmeckt schwach rancid, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser. Mit Wasser oder verdünnten Alkalien erleidet sie in der Siedehitze keine Veränderung; mit wässerigem Ammoniak erhitzt entsteht allmälig Salmiak und Acroleïn-Ammoniak. Sie verbindet sich nicht mit Platinchlorid und reducirt ammoniakalische Silberlösung nur langsam. Bei der Destillation zerfällt sie in Acroleïn und in Salzsäure; eine ähnliche Zersetzung erleidet sie durch stärkere Säuren. Mit alkoholischer Kalilösung im Wasserbade erhitzt bildet sich neben Chlorkalium ein farbloser harzartiger Körper, wahrscheinlich identisch mit einem Acroleïnharz. Bei der Destillation des salzs. Acroleïns mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat erhält man (unter secundärer Wasserstoffentwickelung und Bildung von etwas ameisens. und essigs. Kali) einen öligen farblosen Körper, welcher sich bald in schöne farblose Krystalle verwandelt. Geuther und Cartmell nennen diese mit dem Acroleïn isomere oder polymere Verbindung *Metacroleïn.* Dieses schmilzt bei 50°, erstarrt bei 45°, ist leichter als Wasser, schmeckt eigenthümlich gewürzhaft, und verwandelt sich bei der Destillation für sich theilweise in gewöhnliches

(1) Jahresber. f. 1858, 291. — (2) Zur Darstellung von Acroleïn destilliren Geuther und Cartmell 1 Th. (nicht mehr als 60 Grm.) trockenes Glycerin mit 2 Th. saurem schwefels. Kali und 3 Th. Sand über freiem Feuer. Das Destillat wird sogleich mit Bleioxyd in Berührung gebracht, im Wasserbade rectificirt und die Rectification wiederholt, nachdem das Product 24 Stunden mit Bleioxyd und Chlorcalcium zusammen gestanden hat.

Acroleïn und in ein gelbes Harz. Das Metacroleïn ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, unveränderlich durch verdünnte Alkalien, aber bei der Destillation mit Kalihydrat theilweise unter Wasserstoffentwickelung in ein farbloses Oel zerfallend. Durch starke Säuren werden die Krystalle in gewöhnliches Acroleïn verwandelt; in Essigsäure sind sie ohne Veränderung löslich; sie reduciren nur schwierig ammoniakalische Silberlösung. Mit gasförmiger Salzsäure erzeugt das Metacroleïn wieder das oben beschriebene salzs. Acroleïn. — Mit Jodwasserstoffsäure bildet das trockene Acroleïn unter heftiger Einwirkung eine dunkle harzartige Materie. Mit Metacroleïn entsteht unter denselben Umständen ein dem salzs. Acroleïn ähnlicher Körper, der aber beim Trocknen unter Verlust von Jod braun wird. — Bei 8tägigem Erhitzen von Acroleïn mit 2 bis 3 Vol. Wasser auf 100° verwandelt sich ersteres allmälig in einen harzartigen, bei 60° schmelzenden Körper, der sich leicht in Alkohol und Aether wie auch in heifsem Wasser löst. Gleichzeitig bildet sich auch etwas Acrylsäure. Das bittere Harz entwickelt beim Erwärmen Acroleïn, neben öligen Producten, und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Geuther und Cartmell nehmen deshalb an, es sei eine isomere, harzartige Modification des Acroleïns. — Lieben (1) fand, dafs sich bei der Einwirkung von salzs. Gas auf trockenes *Essigsäure-Aldehyd* das bei 116 bis 117° siedende Aethylidenoxychlorür, $C_8H_8Cl_2O_2$, bilde. Nach Geuther und Cartmell ist der Verlauf der Einwirkung ganz so, wie ihn Lieben beschreibt; die sich bildende obere Flüssigkeitsschichte habe aber, nach der Behandlung mit Bleioxyd und Chlorcalcium, die Formel $C_{12}H_{12}Cl_2O_4$. Leite man durch diese Verbindung, bei etwa 60 bis 80°, einen Strom von Kohlensäure, so entweiche neben etwas Salzsäure fortwährend Aldehyd

Aldehyd.

(1) Jahresber. f. 1858, 291.

Aldehyd. und der Rückstand habe die Zusammensetzung $C_8H_8Cl_2O_2$. Beim Sättigen von Aldehyd mit Jodwasserstoffsäure bilden sich ebenfalls zwei Schichten; eine obere, aus wässeriger Jodwasserstoffsäure bestehend, und eine untere ölartige, dunkel gefärbte, welche nicht destillirbar ist und schon mit Wasser in Aldehyd und Jodwasserstoffsäure zerfällt. — Schwefligs. Gas wird von trockenem Aldehyd unter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge absorbirt, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter in einem Strom Kohlensäure bei gelinder Wärme, giebt die Flüssigkeit alle schweflige Säure wieder ab. Mischt man dieselbe mit weingeistigem Ammoniak bis zur Neutralisation, so fällt schwefligs. Ammoniak nieder. Ueberläfst man das mit schwefliger Säure gesättigte Aldehyd 8 Tage sich selbst in einem verschlossenen Gefäfs, so geht das Aldehyd fast vollständig in Elaldehyd über, welches man daraus durch Sättigen der mit Wasser gemischten Flüssigkeit mit Kreide und Destillation erhält. Das Destillat versetzt man mit einigen Tropfen Natronlauge und destillirt von Neuem, wenn nach einigen Tagen das gewöhnliche Aldehyd verharzt ist. Nach der Entwässerung des Products mit Chlorcalcium und Rectification hat man reines Elaldehyd, dessen Siedepunkt bei 124° liegt und der bei 10° krystallinisch erstarrt. — Benzoylwasserstoff absorbirt nur wenig salzs. Gas und bildet damit keine Verbindung; Jodwasserstoffsäure wird dagegen unter Bildung von zwei dunkelbraunen Flüssigkeitsschichten verschluckt, wovon die obere aus wässeriger Jodwasserstoffsäure besteht, während die untere ölige eine Jodverbindung des Benzoylwasserstoffs enthält. Letztere erhält man durch wiederholte Behandlung mit Wasser und einer Lösung von saurem schwefligs. Natron rein. Sie bildet dann eine bei 28° schmelzende, etwa bei 25° zu fast farblosen rhombischen Tafeln erstarrende Masse, die nach Kresse riecht, sich leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löst. Geuther und Cartmell nennen die Verbindung *Benzaldehydoxyjodid;* ihre Zusammensetzung

entspricht der Formel $C_{42}H_{18}J_4O_2$. Sie ist mit Wasser unverändert destillirbar, wird von kohlens. und sauren schwefligs. Alkalien nicht zersetzt, zerfällt aber mit alkoholischer Kalilösung in Jodkalium, etwas Benzoësäure und in einen ölartigen, in Alkohol löslichen Körper, der nicht Bittermandelöl ist. Ammoniak scheint sie nach und nach in Bittermandelöl umzuwandeln. Mit salpeters. Silber gekocht entsteht Jodsilber und der Geruch nach Bittermandelöl. Schweflige Säure und Bittermandelöl verbinden sich nicht miteinander. — A. Wurtz (1) betrachtet das oben beschriebene Verhalten des Acroleïns und der anderen Aldehyde zu Säuren als einen weiteren Stützpunkt für die von ihm entwickelte Ansicht, daſs die Aldehyde basische Oxyde seien. Das gewöhnliche Aldehyd leite sich, wie Aethylchlorür u. s. w., vom Aethylwasserstoff ab, nach den Formeln : Aldehyd.

$C_4H_2H_2H \cdot H$,	Aethylwasserstoff
$C_4H_2H_2H \cdot Cl$,	Aethylchlorür
$C_4H_2H_2Cl \cdot Cl$,	gechlortes Aethylchlorür
$C_4H_2H_2(O \cdot O)$	Aldehyd.

Nach C. Friedel (2) entstehen bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aceton zwei Chlorverbindungen; eine bei 70° siedende, das *Methylchloracetol*, hat die Zusammensetzung $C_6H_6Cl_2$, die andere, gegen 30° siedende, hat die Formel C_6H_5Cl. — Das Methylchloracetol liefert aber nicht, wie das isomere Propylenchlorür, bei seiner Einwirkung auf Silbersalze, auf Ammoniak und Natriumalkoholat eine neue Verbindung, sondern es spaltet sich, leichter noch durch alkoholische Kalilösung, in Chlorwasserstoff und in die Verbindung C_6H_5Cl. Leitet man diese letztere dampfförmig zu Brom, so entfärbt sich dieses und nach dem Waschen mit Kalilösung und fractionirter Destillation erhält man eine farblose, schwere, gegen 170° Aceton.

(1) Rép. chim. pure II, 19. — (2) Bullet. de la soc. chim. de Paris, séance du 25 Mars 1859; Ann. Ch. Pharm. CXII, 286.

Aceton. siedende, süfsschmeckende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_5ClBr_2$. Ihr spec. Gew. ist = 2,064 bei 0°; ihre Dampfdichte berechnet sich zu 8,07 (gef. 8,22). Wird diese Verbindung mit alkoholischer Kalilösung oder mit einem Silbersalz behandelt, so entsteht eine gegen 105° siedende Substanz von der Zusammensetzung C_6H_4ClBr; sie wurde in zu geringer Menge erhalten, um sie vollständiger untersuchen zu können. — Das Propylenchlorür, $C_6H_6Cl_2$, siedet nicht bei 105°, sondern, wie auch Wurtz für die aus Propylglycol und Phosphorsuperchlorid bereitete Verbindung angiebt, zwischen 93 und 98°; es liefert mit alkoholischer Kalilösung *gechlortes Propylen*, C_6H_5Cl, eine gegen 30° siedende Flüssigkeit, welche ihrerseits mit Brom eine gegen 170° siedende Verbindung von der Formel $C_6H_5ClBr_2$ bildet, wie die aus Aceton entstandene. Die zwei isomeren Verbindungen, Propylenchlorür und Methylchloracetol, geben demnach mit alkoholischer Kalilösung einen und denselben Körper, nämlich gechlortes Propylen, wofür sich, wie Wurtz und Frapolli (1) zeigten, die Analogie auch in der Aethylenreihe findet, sofern die aus dem Chloracetol oder Aethylidenchlorür entstehende Verbindung C_4H_3Cl identisch ist mit dem gechlorten Aethylen, welches durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Aethylenchlorür sich bildet.

Bei der Electrolyse einer Mischung von Aceton und mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser durch den von zwei oder drei Bunsen'schen Elementen hervorgebrachten Strom bilden sich, nach Friedel (2), Essigsäure und Ameisensäure; die sich an den Polenden entwickelnden Gase sind Knallgas, überschüssiges Wasserstoffgas und Kohlensäure. Nach Versuchen, welche Friedel über die Electrolyse von verdünnter und mit etwas Schwefelsäure

(1) Jahresber. f. 1858, 289. — (2) Bullet. de la soc. chim. de Paris, séance du 24 Juin 1859; Ann. Ch. Pharm. CXII, 376.

versetzter Essigsäure und über die Zusammensetzung des bei der Electrolyse des Acetons in der angegebenen Weise sich entwickelnden Gasgemenges ausgeführt hat, hält er es für wahrscheinlich, daſs die Ameisensäure aus dem Aceton direct durch Oxydation des darin enthaltenen Methyls, und nicht etwa secundär durch electrolytische Zersetzung der Essigsäure, gebildet werde. Aceton.

Läſst man, nach Versuchen von A. Riche (1), durch eine Mischung von Aceton und Salzsäure den durch drei Bunsen'sche Elemente hervorgebrachten electrischen Strom gehen, so entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoffgas in reichlicher Menge. Das Chlor der durch den Strom zersetzten Salzsäure wirkt im Entstehungszustande mit solcher Energie auf das Aceton, daſs sich keine Spur davon entwickelt. Die sich erhitzende Flüssigkeit wird bald durch schwere Oeltropfen getrübt, deren Bildung nach 18 bis 24 Stunden aufhört. Die so erhaltene, in Wasser unlösliche Substanz besitzt nach der Rectification über Bleioxyd den Siedepunkt 117° und die Zusammensetzung des einfach-gechlorten Acetons, $C_6H_5ClO_2$; sie hat das spec. Gew. 1,14 bei 14°, die Dampfdichte 3,4 (berechnet 3,21) und ist eine farblose Flüssigkeit, welche auf die Nasenschleimhaut und die Augen sehr heftig einwirkt und sich weder an der Luft noch bei der Destillation verändert. Sie verändert Lackmuspapier nicht, mischt sich nicht mit Wasser, leicht aber mit Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure scheint sie sich in der Kälte ohne Veränderung zu lösen; auch in concentrirter Salpetersäure löst sie sich ohne Entwickelung rother Dämpfe, aber aus der erhitzt gewesenen Lösung wird durch Wasser kein Oel mehr abgeschieden. Bei längerer Berührung

(1) Compt. rend. XLIX, 176; Instit. 1859, 248; Rép. chim. pure I, 504; Ann. Ch. Pharm. CXII, 321; Chem. Centr. 1859, 846; Chem. Gaz. 1859, 328; mit Angabe der analytischen Resultate Bull. soc. chim., séance du 15 Avril 1859.

Aceton. mit viel siedendem Wasser löst sich der Körper vollständig und die Lösung wird dann durch salpeters. Silber gefällt; durch Verdampfen erhält man ihn aber fast vollständig wieder. Durch Alkalien wird er unter Bildung brauner Producte zersetzt; auch Silberoxyd wirkt, jedoch nur langsam, zersetzend ein. — Mit Bromwasserstoffsäure gemengtes Aceton verhält sich in gleicher Weise. Man erhält einen ölartigen, farblosen, zwischen 140 und 145° übergehenden Körper von der Formel $C_6H_5BrO_2$, der äußerst heftig auf die Augen einwirkt, sich aber in sehr kurzer Zeit bräunt. — Aceton und Jodwasserstoffsäure liefern ein stark jodhaltiges Oel, während sich Jod in dem Aceton auflöst. Das Oel war für die Analyse nicht frei von überschüssigem Jod zu erhalten; durch wiederholtes Waschen wurde daraus eine geringe Menge von farblosen Nadeln einer jodhaltigen Verbindung isolirt. — Eine Mischung von 2 Th. Aceton, 1 Th. Wasser und 1 Th. gewöhnlicher Salpetersäure bleibt bei 4- bis 5tägiger Einwirkung des electrischen Stromes klar, nimmt aber den Geruch von Weinessig an. Durch Sättigen mit kohlens. Kali und Behandeln mit Alkohol läßt sich daraus essigs. Kali darstellen. Das rohe Salz entwickelt, mit Kali erhitzt, Ammoniak und Methylamin. Das Auftreten des Ammoniaks erklärt sich daraus, daß die Salpetersäure durch den electrischen Strom unter Ammoniakbildung zerlegt wird; die Bildung des Methylamins spricht nach Riche dafür, daß das Aceton, wie Gerhardt annimmt, Acetylmethylür, $C_4H_3O_2$, C_2H_3, sei. Außer den genannten Zersetzungsproducten wurde noch, jedoch nicht constant, die Bildung einer kleinen Menge Oxamid beobachtet.

R. Fittig (1) hat die bei der trockenen Destillation essigs. Salze neben Aceton entstehenden Producte unter-

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 17; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 369; Chem. Centr. 1859, 538; Ann. ch. phys. [3] LVI, 238; Rép. chim. pure I, 380; Instit. 1859, 31; Chem. Gaz. 1859, 361.

sucht. Es ergiebt sich hieraus, dafs sich die essigs. Salze wie die butters. Salze verhalten, deren Destillationsproducte von Friedel (1) und von Limpricht (2) genauer studirt worden sind. — Unterwirft man gröfsere Mengen rohes Aceton, zweckmäfsiger aber die braune Flüssigkeit, die auf dem rohen Aceton schwimmt, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation, so gelingt es, aus dem zwischen 60 und 130° übergehenden Antheil folgende drei Verbindungen zu isoliren : Aceton.

		Siedepunkt
Methylaceton	$C_8H_8O_2$	75 bis 77°
Aethylaceton	$C_{10}H_{10}O_2$	90 bis 95°
Dumasin	$C_{12}H_{10}O_2$	120 bis 125°.

Das *Methylaceton*, $C_8H_8O_2$, ist eine farblose, dem Aceton ähnlich riechende Flüssigkeit, mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, von dem spec. Gew. 0,838 bei 19°. Mit saurem schwefligs. Natron erzeugt sich eine krystallinische, in Wasser leicht unter Zersetzung lösliche Verbindung, für welche von Fittig die Formel $C_8H_7NaS_2O_6 + 3\,HO$ berechnet wird. — Das *Aethylaceton*, $C_{10}H_{10}O_2$, riecht schwach nach Aceton, ist schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältnifs löslich in Weingeist, und hat das spec. Gew. 0,842 bei 19°. Mit saurem schwefligs. Natron entstehen unter Erwärmung perlmutterglänzende Blättchen von der Formel $C_{10}H_9NaS_2O_6 + 3\,HO$ — Für das *Dumasin* findet Fittig die schon von Heintz (3) aufgestellte Formel $C_{12}H_{10}O_2$. Es ist ein farbloses, beim Stehen schwach gelb werdendes Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist; mit saurem schwefligs. Natron bildet es eine krystallinische Verbindung, für welche nach den Analysen der nicht reinen Substanz die Formel $C_{12}H_9NaS_2O_6 + 6\,HO$ berechnet wird. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Dumasin in Oxalsäure; bei der

(1) Jahresber. f. 1858, 295. — (2) Ebendaselbst. — (3) Pogg. Ann. LXVIII, 277.

Aceton. Destillation mit Braunstein und Salzsäure erzeugt sich ein schweres, zwischen 150 und 155° siedendes Oel, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_8Cl_2O_2$ entspricht. Es verbindet sich nicht mit saurem schwefligs. Alkali.

Aus dem über 150° siedenden Antheil der Producte der trockenen Destillation essigs. Salze gelang es Fittig (1) nicht, farblose oder constant siedende Körper durch fractionirte Destillation abzuscheiden. Die von ihm analysirten Proben der Destillate zeigen alle bei einem Sauerstoffgehalt von etwa 20 pC. ein mit dem Siedepunkt zunehmendes spec. Gew. und einen von 66,7 bis 75,0 pC. steigenden Kohlenstoffgehalt; die über 180° siedenden Producte scheinen keiner homologen Reihe anzugehören. Sie sind sämmtlich nicht mit Wasser, aber mit Weingeist in jedem Verhältnifs mischbar, riechen brenzlich, schmecken scharf bitter und lösen Chlorcalcium in ziemlicher Menge auf. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure liefern sie braune harzige Substanzen, mit Chlor schwere, stets Salzsäure entwickelnde Oele.

Fittig (2) hat auch Mittheilungen über einige Metamorphosen des Acetons gemacht. Er versuchte, durch Einwirkung von Natrium auf Aceton die Verbindung $C_6H_5NaO_2$ und daraus mittelst Jodäthyl einen äthylirten Körper darzustellen, analog dem von Ebersbach (3) aus Valeral erhaltenen. Beim Eintragen von Natrium in Aceton bildet sich unter starker Erhitzung nach und nach ein dicker gelatinöser Brei, aus welchem nach Zusatz von Jodäthyl anfangs nur dieses neben Aceton, in höherer Temperatur aber ein gelbliches dickflüssiges Oel überdestillirte, das nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse erstarrte. Derselbe Körper wurde auch aus dem mit Natrium

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 309; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 126. — (2) Ann. Ch. Pharm. CX, 23; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 364; Chem. Centr. 1859, 545; Ann. ch. phys. [3] LVI, 241; Rép. chim. pure I, 381; Chem. Gaz. 1859, 361. — (3) Jahresber. f. 1858, 297.

behandelten Aceton ohne Zusatz von Jodäthyl erhalten. Die abgepreſste Krystallmasse wird am besten durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt, wobei sie in groſsen quadratischen Tafeln anschieſst. Die Krystalle enthalten Wasser, welches sie mit ihrer Durchsichtigkeit sogleich an der Luft oder über Schwefelsäure verlieren. Der Wassergehalt ist aber in dieser Weise nicht bestimmbar, da die Krystalle sich ebenfalls vollständig verflüchtigen. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_{12}O_8$. Fittig vermuthet, sie seien eine Modification des Acetons, das *Paraceton*, mit 6 At. Wasser. Es gelingt nicht, die Verbindung durch Destillation über Chlorcalcium zu entwässern; auch die aus wasserfreiem Aether umkrystallisirte, nicht mit Wasser in Berührung gebrachte Substanz besitzt die obige Zusammensetzung. Sie schmilzt bei 42° und siedet bei etwa 200°, löst sich leicht in Alkohol und siedendem Wasser, schwieriger in Aether. Mit saurem schwefligs. Natron geht sie keine Verbindung ein. Die wasserfreie Form dieses Paraceton's bildet sich nach Fittig bei Behandlung von Aceton mit Ammoniak, nach dem von Städeler für die Gewinnung des Acetonins angegebenen Verfahren. Es gelang Fittig nicht, diese Base zu erhalten. Es bildete sich ein dicker brauner (ammoniakhaltiger) Syrup, aus dem nach mehrtägigem Stehen an der Luft regelmäſsige quadratische Krystalltafeln anschossen, welche nicht verwitterten und leichter löslich in Aether waren, als das wasserhaltige Paraceton. Sie schmolzen bei etwa 50° und verwandelten sich beim Erhitzen auf 250° in ein gelbes dickflüssiges Oel. Die Analyse entsprach der Formel $C_6H_6O_2$. Aceton.

Aus seinen weiteren Versuchen über das Verhalten des Acetons zu Aetzkalk schlieſst Fittig, mit Berücksichtigung der früheren Angaben von Löwig und Weidmann (1) über die Einwirkung von Alkalien, von

(1) J. pr. Chem. XXI, 54.

Aceton. Kane (1), Hofmann (2) und Hlasiwetz (3) über die von Schwefelsäure auf Aceton, dafs Alkalien wie Schwefelsäure im Wesentlichen dieselben Producte erzeugen. Er isolirte aus Aceton, welches mehrere Wochen mit gebranntem Kalk in Berührung war, durch fractionirte Destillation aus dem zwischen 100° und 250° übergehenden Antheil zwei Körper, von denen der eine bei 129° siedende identisch mit Kane's Mesityloxyd, $C_{12}H_{10}O_2$, der andere bei etwa 220° siedende das Phoron, $C_{18}H_{14}O_2$, von Liès-Bodart (4) ist. Das reine Mesityloxyd ist ein farbloses, nach Pfeffermünze riechendes Oel von 0,848 spec. Gew. bei 23° und dem (corrigirten) Siedepunkt 131°. Die Dampfdichte ist 3,67, berechnet auf 4 Vol. 3,39. Es löst sich nicht in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, wird durch Salpetersäure in eine braune harzige Masse und durch Chlor in ein schweres Oel verwandelt, dessen Chlorgehalt für die Formel $C_{12}H_8Cl_2O_2$ spricht. Es verbindet sich nicht mit sauren schwefligs. Alkalien, wodurch es sich von dem Dumasin unterscheidet. Das Phoron wurde als ein gelbliches,

(1) J. pr. Chem. XV, 131. — (2) Jahresber. f. 1849, 445. — (3) Jahresber. f. 1856, 487. — (4) Jahresber. f. 1856, 454. Fittig (in der S. 342 unter (1) angef. Abhandl.; auszugsweise auch J. pr. Chem. LXXIX, 319) fand, dafs das bei der Destillation von camphers. Kalk übergehende Oel bei 60° anfängt zu sieden und bis 270° mit Hinterlassung eines Rückstandes zum gröfsten Theil überdestillirt. Die Zusammensetzung der durch fractionirte Destillation bei 200 bis 205° daraus abgeschiedenen Portion ist die des Phorons, $C_{18}H_{14}O_2$. Aus den niedriger siedenden Portionen liefs sich kein bestimmter Körper, namentlich nicht Mesityloxyd oder Dumasin, isoliren. Das aus camphers. Kalk erhaltene Phoron ist identisch mit dem aus Aceton gewonnenen Körper; sie sind beide schwach gelb gefärbte, beim Stehen dunkler werdende Oele von 0,932 bis 0,939 spec. Gew. bei 12°; sie liefern beim Kochen mit Salpetersäure harzige Stoffe, dann Oxalsäure und bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure in dem unter 170° siedenden Antheil Cumol, $C_{18}H_{12}$, und nicht das isomere Mesitylen, wie aus dem Verhalten gegen Chlor und Salpetersäure geschlossen wird. Letztere erzeugte damit bei längerem Kochen Nitrobenzoësäure.

zwischen 210 und 230° siedendes Oel erhalten, das bei jeder Destillation eine geringe Zersetzung erleidet. Die aus Aceton durch Alkalien oder Schwefelsäure entstehenden Körper sind nach Fittig die folgenden (sie lassen sich alle als Aceton *minus* Wasser betrachten): Aceton.

			Siedepunkt.	
Xylitnaphta	$C_{24}H_{22}O_6$	$= 4\,C_6H_6O_2 - 2\,HO$	110 bis 120°	Völckel
Mesityloxyd	$C_{12}H_{10}O_2$	$= 2\,C_6H_6O_2 - 2\,HO$	131°	Fittig
Mesitylen	$C_{18}H_{12}$	$= 3\,C_6H_6O_2 - 6\,HO$	155 bis 160°	Hofmann
Phoron	$C_{18}H_{14}O_2$	$= 3\,C_6H_6O_2 - 4\,HO$	210 bis 220°	Fittig
Xylitöl	$C_{24}H_{18}O_2$	$= 4\,C_6H_6O_2 - 6\,HO$	über 200°	Löwig u. Weidmann.

Durch Einwirkung von trockenem Chlor auf wasserfreies Aceton erhielt Fittig den schon früher von Kane als Mesitchloral beschriebenen Körper, welchen Ersterer jetzt als *Dichloraceton* bezeichnet. Nach Erschöpfung der Chlorwirkung erhält man ein Oel, das mit kaltem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt zwischen 110 und 175° übergeht. Der gröſsere Theil hatte den Siedepunkt 120°. Analyse wie Dampfdichte entsprechen der Formel $C_6H_4Cl_2O_2$. Das Mesitchloral ist ein farbloses Oel von durchdringendem, Augen und Nase stark afficirendem Geruch; es erzeugt auf der Haut eine tiefe schmerzhafte Wunde, ist unlöslich in Wasser, aber mischbar mit Weingeist und Aether. Das spec. Gew. ist 1,236 bei 21°, der corrigirte Siedepunkt 121°,5, die Dampfdichte berechnet 4,39, gefunden 4,32. Es zersetzt sich mit ätzenden Alkalien, Barythydrat und Ammoniak unter Bildung von Chlormetall und einer braunen unkrystallisirbaren Masse. Mit saurem schwefligs. Natron bildet es eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, deren Schwefel- und Chlorgehalt der Formel $C_6H_3Cl_2NaS_2O_6 + 3\,HO$ entsprach. Bei weiterer Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht erleidet es keine Veränderung mehr. Das fünffach-gechlorte Aceton Städeler's konnte Fittig mittelst Aceton, Salzsäure und chlors. Kali nicht erhalten; von dem gebildeten Product bestand der gröſste Theil aus Dichloraceton, und der zwischen 140 und 160° destillirende

Aceton. Antheil zeigte einen annähernd der Formel $C_6H_3Cl_3O_2$ entsprechenden Chlorgehalt. Durch Behandlung von Aceton mit Salpetersäure gelang es Fittig nicht, die von Kane beschriebenen Producte darzustellen. Mit rauchender Salpetersäure entstand unter heftiger Einwirkung entweder eine mit Wasser mischbare, Oxalsäure enthaltende Flüssigkeit, oder ein gelbes, dickflüssiges, durch Wasser abscheidbares Oel, welches ähnlich einer Nitroverbindung beim Erwärmen unter Explosion sich zersetzte.

G. Städeler (1) hat seine schon vor mehreren Jahren begonnenen Untersuchungen über das Aceton veröffentlicht. Er findet, dafs der von Fittig (vgl. S. 342) durch Einwirkung von Natrium auf wasserfreies Aceton erhaltene krystallinische Körper (das Paraceton $C_6H_6O_2 + 6HO$) nach zweimaligem Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser nach der Formel $C_{12}H_{26}O_{16} = C_{12}H_{12}O_2 + 14HO$ zusammengesetzt ist. Städeler nennt diesen Körper wegen seiner Eigenschaft, in Verbindung mit Wasser leicht in schön ausgebildeten Tafeln anzuschiefsen, *Pinakon* (von *πίναξ*, Tafel). Seine Bildung ergiebt sich aus den Gleichungen :

$$\overset{\text{Aceton}}{2\,C_6H_6O_2} + 2\,Na = 2\,NaO + \overset{\text{Mesityloxyd}}{C_{12}H_{10}O_2} + 2\,H.$$

$$\overset{\text{Aceton}}{2\,C_6H_6O_2} + 2\,H = 2\,HO + \overset{\text{Pinakon}}{C_{12}H_{12}O_2}.$$

Das bei dieser Reaction entstandene Natronhydrat zerlegt einen Theil des Acetons in Wasser (welches sich mit dem Pinakon verbindet) und in ölartige Körper, deren zwischen 205 und 210° übergehender Antheil aus Phoron, $C_{18}H_{14}O_2$, besteht. Dieses letztere entsteht nach der Gleichung : $3\,C_6H_6O_2 = 4\,HO + C_{18}H_{14}O_2$. Das Pinakon verliert beim Erwärmen oder in trockener Luft einen Theil

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 277; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 152; Chem. Centr. 1859, 929; Ann. ch. phys. [3] LVII, 489; Rép. chim. pure II, 22.

seines Krystallwassers. Für die von Fittig nach achttägigem Stehen über Schwefelsäure analysirte Verbindung berechnet Städeler die Formel $C_{12}H_{12}O_2 + 4HO$; nach drei Wochen langem Stehen über Schwefelsäure ist sie $C_{12}H_{12}O_2 + 2HO$. Bei längerem Erhitzen auf 100 bis 140° bleibt die wasserfreie Verbindung als farbloses, dickflüssiges Oel, welches sich an der Luft rasch wieder in krystallinisches Hydrat verwandelt. Dieses Hydrat krystallisirt aus Wasser (mit demselben Wassergehalt) bald in dünnen vierseitigen Tafeln, ähnlich dem oxals. Methyl, bald in langen prismatischen Krystallen. Es löst sich leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist, Aether und Aceton, ist geruchlos und schmeckt fade, etwas kühlend. Die Krystalle schmelzen bei etwa 42° und kommen bei 100° ins Sieden, indem bei steigendem Siedepunkt vorwiegend Wasser entweicht. Von Kalilauge wird das Pinakon nicht zersetzt, mit concentrirter Schwefelsäure erzeugen sich in der Wärme braune harzartige Körper (1). Aceton.

(1) R. Fittig (Ann. Ch. Pharm. CXIV, 54) bestätigt die von Städeler für das Pinakon aufgestellte Formel. Er findet, daß, wenn man das krystallisirte wasserhaltige Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure destillirt, mit den Wasserdämpfen ein gelblich gefärbtes Oel übergeht, welches nach der Rectification die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$ hat. Leitet man trockenes Chlor zu geschmolzenem Pinakon, so erstarrt letzteres, ohne daß Chlor absorbirt wurde, nicht wieder und bei stärkerem Erhitzen scheidet sich derselbe ölartige Körper ab, der durch Einwirkung von Säuren entsteht. Fittig nennt denselben *Pinakolin*. Es ist ein farbloses Oel, von dem Geruch nach Pfeffermünze, dem spec. Gew. 0,7999 bei 16° und dem Siedepunkt 105°. In Wasser ist es unlöslich, aber mit Weingeist und Aether in jedem Verhältniß mischbar. Obwohl das Pinakolin das einzige Umsetzungsproduct des Pinakons durch Säuren ist, so betrachtet Fittig es doch nicht als die wasserfreie Form des letzteren, da der Siedepunkt zu niedrig ist und da es nicht gelingt, das Pinakolin durch mehrtägiges Erhitzen mit Wasser auf 100° in das wasserhaltige Pinakon überzuführen. Bei der Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Pinakolin im zerstreuten Licht bildet sich Dichlorpinakolin, $C_{12}H_{10}Cl_2O_2$, als dickflüssiges schweres Oel, welches nach einiger Zeit vollständig zu farb-

Aceton. Die weiteren Angaben Städeler's über chlorhaltige Substitutionsproducte des Acetons, über Acetonin, Thiacetonin und Carbothiacetonin sind nach einer früheren vorläufigen Mittheilung schon im Jahresbericht für 1853, 396 enthalten. Wir geben hier des Zusammenhangs und der Vollständigkeit halber nochmals eine Uebersicht der Resultate der nun vorliegenden ausführlichen Abhandlung (1), soweit dieselben die älteren Angaben ergänzen. Der als fünffach-gechlortes Aceton beschriebene Körper, $C_6HCl_5O_2$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali auf Chinasäure, Citronsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Chinon, Catechusäure, Muskelfleisch, Eiweifs, Salicylsäure und Tyrosin (2). Zur Reindarstellung wurde Chinasäure (und nicht, wie es früher scheinen konnte, Aceton) angewendet. Die wässerige Lösung der Säure wird in der Siedehitze mit viel chlors. Kali und dann portionenweise mit concentrirter Salzsäure versetzt, so dafs fortwährend Chlor und chlorige Säure entweichen (3). Das Destillat wird cohobirt und der gewonnene ölartige Körper wiederholt über Chlor-

losen Krystallnadeln erstarrt. Die Verbindung wirkt auf Nase und Augen ähnlich dem Dichloraceton; sie schmilzt bei 51°, siedet bei 178°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser schwer löslich und daraus krystallisirbar. Die Lösung in Aether oder absolutem Alkohol wird durch Wasser gefällt. Mit concentrirter Salpetersäure liefert das Pinakolin, wie auch das Pinakon, rothbraune ölartige Nitroverbindungen; mit sauren schwefligs. Alkalien verbindet es sich nicht. — (1) Städeler hält es für wahrscheinlich, dafs der von Guckelberger durch Oxydation von Proteïnstoffen mit Braunstein oder chroms. Kali und Schwefelsäure erhaltene und als „Aldehyd der Metacetonsäure" bezeichnete Körper nichts anderes als Aceton sei, mit dem er in allen seinen wesentlichsten Eigenschaften übereinkomme. — (2) Glycocoll, Leucin, Weinsäure, Essigsäure und Weingeist liefern keine Spur. Mit Glycocoll entsteht ein ebenfalls scharf riechendes Oel, welches in kaltem Wasser nicht löslicher ist als in heifsem; das Product aus Leucin schien Chlorvaleriansäure zu sein. — (3) Um den Verlust des Productes durch die leicht eintretenden Explosionen zu vermeiden, ist die Vorlage häufig zu wechseln.

calcium rectificirt. Ist derselbe rein, so erstarrt er, mit wenig Wasser bedeckt, bei — 4 bis 5° zu einer krystallinischen Masse; andernfalls wird das Oel mit eiskaltem Wasser geschüttelt und die klar abgegossene Lösung auf 60° erwärmt, wo sich der gröfste Theil des Oels abscheidet, welches zur weiteren Reinigung nochmals in das krystallinische Hydrat zu verwandeln und nach dem Auspressen zwischen kaltem Papier durch Erwärmen bis zum Schmelzen und Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure von Wasser zu befreien ist. Die so erhaltene Verbindung hat die Formel $C_6HCl_5O_2$; das Hydrat ist $C_6HCl_5O_2 + 8\,HO$. Es gelingt wohl, auf die angegebene Weise aus der Chinasäure an Chlor ärmere, nicht aber an Chlor reichere Producte zu erhalten; so zeigte das Hydrat eines solchen Oels einen Chlorgehalt (49,36 pC.), welcher der Formel $C_6H_3Cl_3O_2 + 6\,HO$ entspricht. Das Pentachloraceton ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von brennend gewürzhaftem Geschmack und eigenthümlichem, dem Chloral ähnlichen Geruch. Es erstarrt nicht bei — 20°, verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam an der Luft und siedet bei etwa 190°; mit Wasserdämpfen destillirt es leicht und unverändert über. Das spec. Gew. liegt zwischen 1,6 und 1,7. Es erzeugt auf Papier vorübergehend Fettflecken, wird von concentrirter Schwefelsäure nicht gebräunt und löst sich in Weingeist und Aether in jedem Verhältnifs. Wasser nimmt bei 0° etwa $^1/_{10}$ seines Volumens auf, anderseits löst auch das Pentachloraceton etwas Wasser auf; in diesem wasserhaltigem Zustand trübt es sich schon durch die Wärme der Hand. Mit dem gleichen oder doppelten Volum Wasser auf etwa 0° erkältet, verwandelt es sich in das krystallinische Hydrat, welches grofse rhombische Tafeln, mit Winkeln von 116°24′ und 63°36′, häufiger sechsseitige Tafeln bildet, die durch Abstumpfung der spitzen Winkel entstanden sind. Die Krystalle schmelzen zwischen 15 und 17° zu einer milchigen Flüssigkeit, welche sich bei etwa 50° in zwei klare Schich-

Aceton.

Aceton. ten trennt. Auch die bei 0° gesättigte Lösung trübt sich in gelinder Wärme und klärt sich unter Abscheidung der Chlorverbindung bei 50°; dasselbe tritt auf Zusatz von Salzen, Kochsalz oder Salmiak, ein. Die Lösung reagirt deutlich sauer; zerreibt man das Hydrat mit Baryt oder Kalk, so entwickelt sich der Geruch von Chloroform. Erhitzt man die mit Barytwasser und dann mit Ammoniak vermischte Lösung zum Sieden, so fällt kohlens. Baryt nieder. Mit einer weingeistigen Kalilösung zersetzt sich das Pentachloraceton in Chlorkalium, gemengt mit einem schuppenförmigen Salz, und in Ameisensäure. Den von Plantamour (1) durch Einwirkung von Chlor auf Citronsäure im Sonnenlicht erhaltenen Körper, $C_8Cl_8O_8$, hält Städeler für das Perchloraceton, $C_6Cl_6O_2$, dessen Hydrat dann die Formel $C_6Cl_6O_2 + 2HO$ hätte. Der nach Plantamour bei Behandlung von citrons. Natron mit Chlor entstehende Körper, $C_6Cl_4O_2$, ist mit aller Wahrscheinlichkeit Pentachloraceton und das daraus durch Zersetzung mit weingeistiger Kalilösung neben Chlorkalium entstehende schuppenförmige Salz $(C_4Cl_3KO_4)$ dichloressigs. Kali, $C_4HCl_2KO_4$. — Das schon von Kane durch Behandlung von Aceton mit trockenem Chlorgas dargestellte Mesitchloral oder Dichloraceton, $C_6H_4Cl_2O_2$, erhält man einfacher, wenn man Aceton in einem geräumigen Kolben mit dem doppelten Volum concentrirter Salzsäure, die vorher mit dem gleichen Theil Wasser verdünnt worden ist, vermischt und gepulvertes chlors. Kali in kleinen Portionen einträgt. Die Flüssigkeit erhitzt sich unter vollkommener Absorption des Chlors und alsbald scheidet sich Dichloraceton als schweres Oel ab (2). Bei weiterem Eintragen von chlors. Kali wird die Operation durch eintretende Explosionen gefährlich und man erhält Producte von höherem Chlorgehalt, welche schwer von einander zu trennen sind.

(1) Berzelius' Jahresbericht XXVI, 428. — (2) Vgl. S. 345.

Aceton.

Alle diese Körper lösen sich in kaltem Wasser in einem gewissen Grad und scheiden sich beim Erwärmen wieder ab. Je weniger Chlor sie enthalten, um so unerträglicher riechen sie und um so heftiger wirken sie auf die Haut. Die chlorreicheren Producte verändern die Farbe auf Zusatz von Kali oder concentrirter Schwefelsäure nicht. Ohne Gefahr lassen sich chlorreichere Substitutionsproducte darstellen, wenn man Chlorgas auf eine Mischung von Aceton mit Holzgeist einwirken läfst, auf welche Weise schon Bouis (1) das Trichloraceton, $C_6H_3Cl_3O_2$, und das Tetrachloraceton, $C_6H_2Cl_4O_2$, erhalten hat. Dafs diese Körper bei dem Verfahren von Bouis aus dem im rohen Holzgeist enthaltenen Aceton entstanden, schliefst Städeler daraus, dafs reiner Holzgeist mit Chlor im zerstreuten Licht behandelt sich kaum verändert (vgl. bei Holzgeist). Erst beim Zusammentreten beider im gasförmigen Zustande bildet sich unter sehr heftiger Einwirkung ein leicht bewegliches Liquidum, welches über Kalk zu einer amorphen weifsen, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Masse eintrocknet (2). Das von Weidmann und Schweizer dargestellte Holzgeistchloral, $C_{12}H_8Cl_5O_5$, betrachtet Städeler als ein feuchtes Gemenge zweier gechlorter Acetone; Schweizer's Xylitchloral ist Dichloraceton.

Leitet man in ein Gemenge von Aceton und Aether trockenes Ammoniak, so scheidet sich kein krystallinisches Product ab. Bei freiwilligem Verdunsten bleibt ein nach Aldehyd-Ammoniak riechender, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslicher Syrup, welchen Städeler Aceton-Ammoniak nennt. Dieses krystallisirt nicht bei — 15 bis 20°, giebt kein harzähnliches Product beim Kochen mit

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 670. — (2) A. Wurtz (Ann. ch. phys. [3] LVII, 494) bemerkt hierzu, dafs sich nach den Versuchen von Cloëz, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Bouis, bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Methylalkohol Producte von höherem Kohlenstoffgehalt erzeugen. Vgl. bei Holzgeist.

Aceton. verdünnter Kalilauge, mit salpeters. Silberoxyd aber eine weifse amorphe Fällung und beim Erwärmen einen Silberspiegel, ganz wie Aldehyd-Ammoniak. Das reine Aceton-Ammoniak zerfällt auch in wohlverschlossenen Gefäfsen von selbst in Ammoniak und eine gelbliche, etwas bitter schmeckende Flüssigkeit (1). Wenn diese Zersetzung nach der Gleichung $3 (NH_3, C_6H_6O_2) = NH_3 + 6 HO + C_{18}H_{18}N_2$ stattfindet, so würde der letztere Körper das Analogon des Hydrobenzamids sein. Wie dieses in Amarin übergeht, so verwandelt sich der aus dem Aceton abstammende Körper in eine Base, welche Städeler *Acetonin* nennt. Diese Umwandlung findet langsam beim Aufbewahren, rascher bei 100° oder beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge statt; stets ist sie nur unvollständig. Bezüglich der Eigenschaften und Zusammensetzung des Acetonins, sowie der seiner Salze, verweisen wir auf das schon im Jahresbericht f. 1853, 399 Mitgetheilte. — Leitet man in Aceton, welches mit Ammoniak gesättigt ist, Schwefelwasserstoff, so bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere, sehr übelriechende, Sulfaceton, $C_6H_6S_2$, zu sein scheint; die untere ist wässeriges Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium. Bei erneutem abwechselndem Einleiten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff erhält man zuletzt, aufser krystallinischem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, ein dunkel weinrothes ölartiges Liquidum, ein Gemenge mehrerer basischer Substanzen, aus welchem die von Städeler *Thiacetonin* genannte Base in folgender Weise isolirt werden kann. Man übergiefst das Rohproduct mit Aether und fügt tropfenweise concentrirte Salzsäure zu. Es scheidet sich

(1) Die Darstellung und Formel des schwefligs. Aceton-Ammoniaks ist schon im Jahresber. f. 1857, 360 mitgetheilt. Städeler führt noch an, dafs die in Wasser und Weingeist leicht lösliche, in Aether unlösliche Verbindung, $\left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ NH_4, H \end{matrix}\right\} O_4 \frown \left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ die Zusammensetzung des Cystins + 4 HO habe, aber durch Erhitzen nicht in dieses überführbar sei.

unreines salzs. Thiacetonin aus, welches durch Waschen mit Aether, Lösen in Wasser und Behandlung des Verdampfungsrückstandes mit Weingeist farblos und rein erhalten wird. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes fällt Ammoniak die Base in kleinen farblosen Prismen, welche aus ihrer Lösung in Weingeist oder Aether leicht krystallisiren. Das Thiacetonin schmilzt beim Erhitzen und sublimirt vollständig zu krystallinisch erstarrenden Oeltropfen. Städeler hat keine Analyse davon ausgeführt; er vermuthet, dafs es die Formel $C_{18}H_{19}NS_4$ habe und analog dem Thialdin nach der Gleichung : $3 C_6H_6O_2 + NH_3 + 4 HS = 6 HO + C_{18}H_{19}NS_4$ entstehe. Das salzs. Thiacetonin krystallisirt aus der wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden Tafeln, mit Winkeln von annähernd 78 und 102°; es ist leicht löslich in Wasser und siedendem Weingeist, unlöslich in Aether; mit Platinchlorid bildet es ein citrongelbes krystallinisches Doppelsalz. Das salpeters. Salz bildet lange farblose vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen, und ist in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich. Das in Wasser schwerlösliche, in Weingeist unlösliche schwefels. Salz krystallisirt nur schwierig; das essigs. Salz ist sehr leicht löslich. Chroms. Kali fällt aus dem salzs. Salz die chroms. Verbindung als gelben flockigen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag, der selbst in heifsem Wasser unlöslich ist, aber aus salzsäurehaltigem Wasser in orangerothen Prismen krystallisirt. Städeler hält das Thiacetonin für identisch mit Zeise's Akcethin. — Für den von Hlasiwetz (1) aus Aceton, Schwefelkohlenstoff und wässerigem Ammoniak erhaltenen krystallinischen Körper berechnet Städeler die Formel $C_{20}H_{20}N_2S_6$. Er betrachtet ihn als die Verbindung der *Carbothiacetonin* genannten Base, $C_{20}H_{18}N_2S_4$ mit Schwefelwasserstoff, und seine Bildung entspräche der

Aceton.

(1) Jahresber. f. 1850, 394.

Gleichung $3 C_6H_6O_2 + 2 NH_4S + C_2S_4 = 6 HO + C_{20}H_{18}N_2S_4$, 2 HS. Für die Platinverbindung berechnet er, nach Hlasiwetz's Analyse, die Formel $C_{20}H_{18}N_2S_4$, $PtS_2 + 2 HCl + PtCl_2$. Den beim Kochen einer weingeistigen Lösung des Carbothiacetoninsulfhydrats, unter Entwickelung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entstehenden krystallinischen Körper hält Städeler für Thiacetonin, nach der Gleichung : $C_{20}H_{18}N_2S_4$, $2 HS + 4 HO = C_2O_4 + NH_4S$, $HS + C_{18}H_{19}NS_4$. — Bezüglich der Angaben Städeler's über die Acetonsäure, $C_8H_8O_6$, verweisen wir auf den schon im Jahresber. f. 1853, 400 gegebenen Auszug, hinsichtlich der theoretischen Entwickelungen über die Constitution der Acetonsäure, Milchsäure und verwandter organischer Verbindungen auf die (S. 346 citirte) ausführliche Abhandlung.

Thiacetsäure. Nach E. Jaquemin und Vosselmann (1) bildet sich Thiacetsäure und die ihr entsprechenden schwefelhaltigen Formen einatomiger Säuren durch Behandlung von Einfach-Schwefelkalium oder Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium mit der Chlorverbindung des betreffenden Säureradicals nach den Gleichungen :

$$C_{2n}H_{2n-1}O_2, Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S_2 = KCl + \left.\begin{matrix}C_{2n}H_{2n-1}O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2.$$

$$2 C_{2n}H_{2n-1}O_2, Cl + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S_2 = 2 KCl + \left.\begin{matrix}C_{2n}H_{2n-1}O_2\\C_{2n}H_{2n-1}O_2\end{matrix}\right\}S_2.$$

Läfst man durch eine ausgezogene Röhre 1 Aeq. Chloracetyl tropfenweise auf 1 Aeq. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium fallen und cohobirt das Destillat mehrmals, so erhält man nach wiederholter Rectification bei 93° siedende reine Thiacetsäure. Das Bleisalz gewinnt man durch Fällung des rohen Products mit essigs. Bleioxyd. Das mit Einfach-Schwefelkalium dargestellte Thiacetsäure-Anhydrid ist eine farblose, nach Lauch und Essigsäure riechende, bei 120 bis 121° siedende Flüssigkeit, welche

(1) Compt. rend. XLIX, 371; Rép. chim. pure I, 589.

sich mit Wasser nur langsam zu Essigsäure und Thiacetsäure umsetzt. Thiacetsäure.

C. Ulrich (1) hat die Thiacetsäure nach Kekulé's Verfahren (2) dargestellt und mehrere ihrer Verbindungen untersucht. Man erhält die Säure am Besten durch Erhitzen äquivalenter Mengen von gepulvertem Fünffach-Schwefelphosphor und Eisessig, bis kein Schäumen mehr stattfindet, und Destillation der Masse. Aus dem Destillat gewinnt man durch fractionirte Destillation die reine, bei 93° siedende Säure. Sie beträgt etwa $^1/_5$ der angewendeten Essigsäure. Die Thiacetsäure ist eine farblose Flüssigkeit von stechend unangenehmem, zugleich an Essigsäure und Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruch. Ihr spec. Gew. ist bei + 10° = 1,074, ihr Siedepunkt liegt, wie schon Kekulé angab, bei 93°; bei — 17° wird sie noch nicht fest, was ein Mittel an die Hand giebt, beigemengte Essigsäure grofsentheils davon zu trennen. Die Dampfdichte, bestimmt bei 180°, wurde zu 2,465 gefunden; berechnet auf eine Condensation von 4 Vol. ist dieselbe 2,631. Bei 130°, also näher beim Siedepunkt bestimmt, wurde sie zu 3,04 gefunden, wonach sich also die Thiacetsäure in dieser Beziehung wie die Essigsäure selbst verhält. Sie ist löslich in Wasser, besonders in der Wärme, noch leichter löslich in Alkohol. Anhaltend auf 180 bis 200° erhitzt erleidet sie eine partielle Zersetzung, unter Ausscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff. Durch Chlor wird sie in Chlorschwefel, Salzsäure und Chloracetyl zerlegt; Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. zersetzt sie bei gelindem Erwärmen unter Explosion, rauchende schon in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt damit Schwefelwasserstoff, dann schweflige

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 272; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 362; Chem. Centr. 1859, 550; Ann. ch. phys. [3] LVI, 236; Rép. chim. pure I, 379. — (2) Jahresber. f. 1854, 485.

Thiacetsäure. Säure, unter Abscheidung von Schwefel. Die thiacets. Salze erhält man durch Auflösen der Oxyde oder der kohlens. Salze in der freien Säure, oder durch Zersetzung des thiacets. Baryts mit löslichen schwefels. Salzen. Sie sind löslich in Wasser und in Alkohol, aber unbeständiger als die entsprechenden essigs. Salze. Das Kalisalz $C_4H_3KO_2S_2$, das Natronsalz $C_4H_3NaO_2S_2 + HO$, das Barytsalz $C_4H_3BaO_2S_2 + 3HO$, das Strontiansalz $C_4H_3SrO_2S_2 + 2HO$ und das Kalksalz $C_4H_3CaO_2S_2 + 2HO$ sind krystallisirbar. Mit trockenem Quecksilberoxyd erwärmt sich die Säure so stark, daſs ein Theil des Salzes in Schwefelquecksilber zersetzt wird. Durch Vermischen von Quecksilberchlorid mit thiacets. Kali erhält man das Quecksilberoxydsalz als weiſsen, sich bald schwärzenden Niederschlag. Noch leichter zersetzbar ist das Silber- und das Kupfersalz. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in der Säure auf; die grünliche Lösung läſst bei gelindem Erwärmen Schwefeleisen fallen. Mit Anilin vermischt erwärmt sich die Säure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von krystallinischem Phenylacetamid (Acetanilid), entsprechend der Gleichung: $N, C_{12}H_5, H_2 + C_4H_3O_2, H, S_2 = C_{12}H_5, C_4H_3O_2, H, N + H_2S_2$.

Buttersäure erwärmt sich, nach Ulrich, mit Fünffach-Schwefelphosphor von selbst; destillirt man nach mehrstündiger Einwirkung, so geht eine rothe Flüssigkeit über, aus der man durch fractionirte Destillation die bei etwa 130° siedende Thiobutyrylsäure, $C_8H_8O_2S_2$, isoliren kann. Sie ist eine farblose, höchst unangenehm riechende Flüssigkeit, welche sich wenig mit Wasser, leichter mit Alkohol mischt und, wie die Thiacetsäure, Schwefel auflöst. Das Bleisalz ist ein weiſser voluminöser Niederschlag von der Formel $C_8H_7PbO_2S_2$. In ähnlicher Weise läſst sich auch die Thiovalerylsäure gewinnen, die ein ölartiges, höchst widerwärtig riechendes Liquidum darstellt.

Jodessigsäure.

Im Anschlufs an ihre Untersuchungen über die Einwirkung des Broms auf Essigsäure (1) versuchten W. H. Perkin und B. F. Duppa (2) auch die Darstellung der Jodessigsäure auf demselben Wege, durch Erhitzen von Essigsäure mit Jod oder mit Chlorjod, jedoch ohne Erfolg. Essigsäure und Jod auf 200° erhitzt gaben Jodwasserstoff und eine reichliche Menge von Kohle. Mischt man aber bromessigs. Aethyl, welches mit dem dreifachen Vol. Alkohol versetzt ist, mit feingepulvertem Jodkalium, so erwärmt sich die Flüssigkeit, wird gelblich und es scheidet sich Bromkalium ab, entsprechend der Gleichung : $C_4H_5, C_4H_2BrO_4 + KJ = C_4H_5, C_4H_2JO_4 + KBr$. Nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln bei 40 bis 50° wird das Bromkalium abfiltrirt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat im Wasserbad verdampft und der Rückstand zur Entfernung von allem Bromkalium mit Wasser behandelt. Zur Isolirung der Jodessigsäure erhitzt man den so erhaltenen Aether mit concentrirtem Barytwasser zum Sieden, bis zum Verschwinden des Geruchs desselben, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, verdampft das Filtrat zur Krystallisation, zersetzt die Lösung des jodessigs. Baryts mittelst Schwefelsäure und verdunstet die abfiltrirte Säure über Schwefelsäure im leeren Raume. Die Jodessigsäure, $C_4H_3JO_4$, krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln; sie ist nicht zerfliefslich, schmilzt bei 82° und erstarrt bei 81°,5, aber schon bei dieser Temperatur färbt sie sich roth durch abgeschiedenes Jod. Bei stärkerem Erhitzen wird sie vollständig zersetzt. Beim Kochen ihrer Lösung mit Silberoxyd entsteht Jodsilber neben Glycolsäure. Das Ammoniak- und das Kalisalz sind sehr leicht löslich, nicht zerfliefslich. Das Barytsalz,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 351; f. 1858, 283. — (2) Phil. Mag. [4] XVIII, 54; Compt. rend. XLIX, 93; Instit. 1859, 281; Rép. chim. pure I, 501; Ann. Ch. Pharm. CXII, 125; J. pr. Chem. LXXIX, 217; Chem. Centr. 1859, 721.

$C_4H_2JBaO_4$, ist krystallisirbar, ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Bleisalz krystallisirt in vierseitigen Prismen, zersetzt sich aber schon in der Siedehitze zu Jodblei und Glycolsäure. Auch durch Zersetzung von gelöstem jodessigs. Blei mittelst Schwefelwasserstoff erhält man nur Jodwasserstoff und Glycolsäure. Das jodessigs. Aethyl ist ölartig, schwerer als Wasser, riecht heftig reizend und zerfällt im Licht unter Freiwerden von Jod. Auch das jodessigs. Amyl ist ölartig, nach Birnen riechend und heftig reizend auf die Augen wirkend, wie die entsprechende Bromverbindung.

Monochloressigsäure.

W. Heintz (1) hat die Producte der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Natrium-Alkoholate untersucht, in der Voraussetzung, dafs sich hierbei Säuren der Milchsäurereihe bilden könnten. Eine Auflösung von (2 Aeq.) Natrium in dem betreffenden Alkohol (Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Phenyl-Alkohol) erhitzt sich, mit (1 Aeq.) Monochloressigsäure vermischt, indem sich nach und nach der ganze Chlorgehalt der letzteren als Chlornatrium ausscheidet. Bei Anwendung von Natriummethylat entsteht nach der Gleichung : $C_4H_3ClO_4 + 2C_2H_3NaO_2 = C_6H_5NaO_6 + C_2H_4O_2 + NaCl$, eine Säure, welche die Zusammensetzung aber nicht die Eigenschaften der Milchsäure hat. Heintz nennt diese Säure *Methoxacetsäure*. Man erhält dieselbe rein, indem man die vom Chlornatrium getrennte wässerige Lösung des Natronsalzes mit schwefels. Zinkoxyd verdampft und den Rückstand mit Alkohol behandelt, wo sich methoxacets. Zinkoxyd löst. Zerlegt man dieses (unten näher beschriebene) Zinksalz mit Schwefelwasserstoff und destillirt die vom Schwefelzink abfiltrirte

(1) Pogg. Ann. CIX, 301 u. 489; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1859, 544; J. pr. Chem. LXXVIII, 174; Chem. Centr. 1859, 859; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 247; Rép. chim. pure II, 95; Phil. Mag. [4] XIX, 385, ferner Berl. Acad. Ber. 1860, 26; J. pr. Chem. LXXIX, 233; Chem. Centr. 1860, 209.

Flüssigkeit, so geht bei 198° die reine Säure, $C_6H_6O_6$, als farbloses, dickflüssiges Liquidum über, welches bei gewöhnlicher Temperatur kaum einen Geruch besitzt, sich mit Wasser in jedem Verhältnifs mischt und aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Das spec. Gew. der Säure ist 1,180. Das Kalisalz, $C_6H_5KO_6 + 8\,HO$, bildet leicht übersättigte Lösungen und krystallisirt aus Wasser in grofsen klaren und luftbeständigen Prismen; Aether fällt aus der alkoholischen Lösung ein Salz von geringerem, wahrscheinlich 6 At. (29,7 pC.) betragendem Wassergehalt. Das Natronsalz, $C_6H_5NaO_6$, ist wasserfrei, zerfliefslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als Syrup gefällt, welcher unter der Luftpumpe zu einer krystallinischen Masse eintrocknet. Das Ammoniaksalz ist eine leicht zerfliefsliche, strahlig oder nadelförmig krystallinische Masse. Das Kalksalz, $C_6H_5CaO_6 + 2\,HO$, ist gummiartig, beim Stehen über Schwefelsäure unter Wasserverlust krystallinisch werdend. Das Barytsalz, $C_6H_5BaO_6$, bildet farblose, durchsichtige, in Wasser leicht, in Alkohol kaum lösliche prismatische Krystalle. Das Zinksalz, $C_6H_5ZnO_6 + 2\,HO$, bildet farblose spitze Rhombenoctaëder (an P zeigt sich auch 0P, welcher letzteren Fläche parallel die Krystalle vollkommen spaltbar sind; es ist die Neigung P : P in den Endkanten = 123°19′ und 67°23′, in den Seitenkanten = 146°43′). 100 Th. Wasser von 18°,4 lösen 27,4 Th. des wasserhaltigen Salzes auf. Es ist auch in Alkohol löslich. Das Kupfersalz, $C_6H_5CuO_6 + 2\,HO$, durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlens. Kupferoxyd erhalten, bildet in Wasser und in Alkohol lösliche grünlichblaue Krystalle, die als schiefe rhombische Prismen erscheinen (an der Combination ∞P . 0P . (P∞) ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 109 bis 111°, 0P : ∞P = 84 bis 86°). Das in ähnlicher Weise dargestellte Bleisalz, $C_6H_5PbO_6$, ist in Wasser und selbst in absolutem Alkohol löslich und trocknet zu einer weifsen, krystallinischen, wawellitähnlichen Masse ein. Das Silbersalz,

Monochloressigsäure.

Monochloressigsäure. $C_6H_5AgO_6$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der aus heifsem Wasser in zarten flachen Nadeln krystallisirt und bei 100° nicht schmilzt. — Bezüglich der Constitution der Methoxacetsäure hebt Heintz hervor, dafs die Säure nach ihren Eigenschaften wie nach denen ihrer Salze nicht identisch ist mit Milchsäure. Die Krystallisirbarkeit des Kali- und Barytsalzes, die amorphe Beschaffenheit des Kalksalzes und seine Leichtlöslichkeit in Wasser unterscheiden die Säure hinlänglich von der Milchsäure. Mit einer alkoholischen Lösung von Natronhydrat erhitzt, erleidet die Methoxacetsäure keine Veränderung; wäre sie Methylglycolsäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_2H_3,\ H\end{matrix}\right\}O_4$, so müfste sich hierbei glycols. Natron bilden; ebenso entsteht beim Erhitzen mit Benzoësäure keine Benzoglycolsäure. Heintz nimmt an, die Methoxacetsäure sei einbasisch, er drückt ihre Constitution durch die Formeln $\left.\begin{matrix}C_4H_2(C_2H_3)O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2''O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ aus. Nach letzterer Formel wäre sie eine dem Wassertypus angehörende Verbindung, in welcher 1 At. Wasserstoff durch ein unvollkommenes Molecul $\left.\begin{matrix}C_4H_2''O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ vertreten ist.

Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Monochloressigsäure erhält man in ähnlicher Weise die bei etwa 190° siedende *Aethoxacetsäure*, $C_8H_8O_6$. Das Zinksalz derselben ist nicht krystallisirbar; das Barytsalz, $C_8H_7BaO_6$, ist sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich und krystallisirt nach längerem Stehen der syrupdicken Lösung. Das Silber- und das Quecksilberoxydulsalz sind weifse, in concentrirter Lösung entstehende Niederschläge, welche in der Siedehitze theilweise reducirt werden. — Erhitzt man eine Auflösung von 14 Th. Natrium in 150 Th. Amylalkohol mit 25 Th. Monochloressigsäure längere Zeit auf 130°, so scheidet sich Chlornatrium aus und die abfiltrirte

Flüssigkeit enthält das Natronsalz der *Amoxacetsäure* in Amylalkohol gelöst. Durch Schütteln mit Wasser wird letzterer abgeschieden. Die wässerige Lösung giebt mit schwefels. Zinkoxyd verdunstet an Alkohol ein nicht krystallisirbares, in Wasser schwer lösliches Zinksalz ab, welches (nach der Reinigung durch Ausfällen mit Wasser) in weingeistiger Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt eine Auflösung der Amoxacetsäure liefert, aus welcher die ölartige, bei etwa 235° siedende Säure theils durch Ausfällen mit Wasser, theils durch Destillation ausgeschieden wird. Durch Auflösen in Aether, Behandeln mit Thierkohle und Destillation nach dem Verdunsten des Aethers erhält man sie als schwach gelblich gefärbtes, etwas dickflüssiges Liquidum, das sich in viel Wasser löst, aber mit wenig Wasser gemischt auf demselben schwimmt, indem es selbst etwas Wasser aufnimmt. Mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnifs mischbar. Das Kalisalz erstarrt erst bei längerem Stehen zu einer strahlig-krystallinischen Masse; das Barytsalz, $C_{14}H_{13}BaO_6$, ist nicht krystallisirbar. Das Kalisalz giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge, welche in der Wärme klebrig oder flüssig werden. Das Kupfersalz eignet sich wahrscheinlich am besten zur Reindarstellung der Säure. — Aus Natriumphenylat und Monochloressigsäure entsteht bei längerem Erwärmen auf 150° eine beim Erkalten nach und nach erstarrende Masse von phenoxacets. Natron, dessen wässerige Lösung durch Salzsäure unter Abscheidung der Säure als braune ölartige Flüssigkeit zerlegt wird. Letztere liefert durch wiederholtes Lösen in lauwarmem Wasser und Verdunsten lange, sehr dünne seideglänzende Nadeln, welche in warmem Wasser zu einem schweren Oel schmelzen. Die Zahlenresultate der Analyse entsprachen einer Formel, welche zwischen $C_{16}H_8O_6$ (*Phenoxacetsäure*) und $C_{18}H_{10}O_6$ (Benzoxacetsäure) in der Mitte liegen. Das aus absolutem Alkohol in äufserst feinen Nadeln krystallisirende Natronsalz, $C_{16}H_7NaO_6 + HO$, giebt in wässeriger Lösung mit

Monochloressigsäure.

Monochloressigsäure. salpeters. Silberoxyd ein schwerlösliches, aus heifsem Wasser in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Silbersalz, $C_{16}H_7AgO_6$. Das Kupfersalz, $C_{16}H_7CuO_6 + 2HO$, bildet schwer lösliche, mikroscopische, prismatische oder tafelförmige Krystalle; das Barytsalz, $C_{16}H_7BaO_6 + 3HO$, grofse, dünne, leicht zerbrechliche Blätter. Die wässerige Lösung des Natronsalzes wird auch durch essigs. Bleioxyd und salpeters. Quecksilberoxydul gefällt. Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung eines phenoxacets. Salzes in der Wärme mit Salzsäure, so scheidet sich die Säure als Oel ab; in der Kälte wird die Lösung zuerst milchig und bildet dann beim Schütteln krystallinische, äufserst leicht schmelzbare und bei anhaltendem Erhitzen im Wasserbade auch sublimirbare Flocken. 100 Th. Wasser lösen etwas mehr als 1 Th. der Säure; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Heintz (1) hat ferner die Beobachtung gemacht, dafs die beim Kochen von monochloressigs. Natron entstehende Glycolsäure (von ihm *Oxacetsäure* genannt) mit Wasser überdestillirt. Das saure Destillat lieferte glycols. Baryt, $C_4H_3BaO_6$. Beim Erhitzen für sich in einem Kohlensäurestrom destilliren von der reinen, festen Oxacetsäure bei 210° zuerst einige Tropfen einer sauren Flüssigkeit ab, dann bei 250 bis 280° ein nach und nach zu einer blätterigen Masse erstarrender Körper (wahrscheinlich Glycolid), der in kaltem Wasser, Alkohol und Aether langsam und stets nur theilweise, leichter in siedendem Wasser löslich ist. Das Zinksalz der aus Monochloressigsäure entstehenden Säure zeigt die Zusammensetzung ($C_4H_3ZnO_6 + 2HO$) und die Löslichkeitsverhältnisse (1 Th. Salz in 34 Th. Wasser) des Zinksalzes, dessen Säure aus Glycocoll mittelst salpetriger Säure erhalten ist. — Bei der Darstellung einer gröfseren Menge von Glycolsäure durch Einkochen

(1) Pogg. Ann. CIX, 470.

von monochloressigs. Natron mit einem Ueberschufs von Natronhydrat und Behandeln des Rückstandes, nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure, mit absolutem Alkohol, wurde eine saure Lösung erhalten, welche mit Barytwasser übersättigt ein in Wasser leicht lösliches Salz (glycols. Baryt, $C_4H_3BaO_6$) und ein in Wasser schwerlösliches Barytsalz bildete. Durch Behandlung dieses letzteren mit einer Mischung von Ammoniak und kohlens. Ammoniak in der Siedehitze, Entfärben des Filtrats mittelst Thierkohle und Verdampfen wurde ein in grofsen prismatischen Krystallen anschiefsendes saures Ammoniaksalz von der Formel $C_8H_5(NH_4)O_{10}$ erhalten. In der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung dieses Salzes entstand durch Chlorbaryum in der Kälte ein krystallinischer Niederschlag von der Formel $C_8H_4Ba_2O_{10} + 3HO$; bei 110° verlor dieses Salz den 9,1 pC. betragenden Wassergehalt. In der Siedehitze wurde aus dem neutralen Ammoniaksalz durch Chlorbaryum ebenfalls aber langsamer ein krystallinisches Barytsalz ausgefällt, dessen Analyse der Formel $C_8H_6Ba_2O_{12}$ entsprach. Dieses letztere Salz erleidet selbst bei 140° keinen Gewichtsverlust. Es hat die Zusammensetzung des glycols. Baryts, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser. Das oben erwähnte saure Ammoniaksalz ist gleich zusammengesetzt mit saurem äpfels. Ammoniak, aber viel weniger löslich in Wasser, als dieses. 100 Th. Wasser lösen bei 16° nur 3,08 bis 3,44 Th. des Salzes, während von saurem äpfels. Ammoniak 100 Th. Wasser 32,1 Th. auflösen. Die von Heintz in diesen Salzen vermuthete neue, mit der Aepfelsäure isomere und deshalb *Paraäpfelsäure* genannte Säure, $C_8H_6O_{10}$, wird bezüglich ihrer Bildungsweise von ihm noch genauer untersucht werden. Monochloressigsäure.

E. Schweizer (1) erhielt aus 10 bis 25 Liter Wasser eines Brunnens in Zürich, der durch Sickerwasser genährt Buttersäure.

(1) Aus den Mittheilungen des Schweiz. Apothekervereins in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CV, 7.

Buttersäure. ist und einige 100 Fuſs von einer Senkgrube entfernt liegt, 12 bis 15 Grm. eines gröſstentheils aus butters. Kalk bestehenden Salzgemisches.

J. Pierre (1) beobachtete das Vorhandensein einer nicht unbeträchtlichen Menge von Buttersäure in verdorbenem, auf die Gesundheit schädlich wirkendem Cider, in der damit durchtränkten Erde der Keller, in einer Ackererde, in dem ebenfalls schädlichen Wasser einer Pfütze auf einem Pachthof, in deren Nähe erfrorene Runkelrüben auf dem Dünger angehäuft waren, sowie in der Mistjauche selbst. Er deutet darauf hin, daſs die Gegenwart der Buttersäure im Cider in Zusammenhang stehe mit der in der Normandie allgemein verbreiteten Gewohnheit, bei Bereitung dieses Getränks aus den Aepfeln unreines stagnirendes Wasser anzuwenden. Chevreul (2) erinnert daran, daſs er schon 1858 in dem durch die Abflüsse einer Destillerie verunreinigten Wasser butters. Kalk nachgewiesen habe. Vgl. auch die Angaben von Lehmann (3) über das Vorkommen organischer Säuren im Marienbader Mineralmoor, von Kraut (4) in dem Wasser eines in mooriger Gegend entspringenden Bachs, und von Scherer (5) in dem Mineralwasser von Brückenau.

Valeriansäure : Valeral. Fr. Guthrie und H. Kolbe (6) haben einige Verbindungen des Valerals (Valeriansäurealdehyds) mit Säuren dargestellt, welche sich der von Geuther (7) beschriebenen Verbindung des Essigsäurealdehyds mit wasserfreier Essigsäure anschlieſsen. Das zu diesen Versuchen dienende Valeral wurde nach folgendem Verfahren dargestellt.

(1) Compt. rend. XLIX, 286; Rép. chim. appliquée I, 414; Chem. Centr. 1859, 990. — (2) Compt. rend. XLIX, 303. — (3) Jahresber. f. 1855, 843. — (4) Jahresber. f. 1857, 853. — (5) Jahresber. f. 1856, 767. — (6) Ann. Ch. Pharm. CIX, 296; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 492; Chem. Centr. 1859, 590; Ann. ch. phys. [3] LVI, 234; Rép. chim. pure I, 384. — (7) Jahresber. f. 1858, 292.

500 Grm. zweifach-chroms. Kali werden in 10 Pfund Wasser gelöst, mit 650 Grm. Schwefelsäure vermischt, in einer tubulirten Retorte auf etwa 90° erhitzt und nach und nach (400 Grm.) Amylalkohol zugesetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Man destillirt sodann, so lange noch Oeltropfen übergehen, schüttelt das Destillat mit verdünnter Natronlauge und vermischt das abgehobene Oel mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Natron. Die sich bildende krystallinische Verbindung (gegen 140 Grm.) wird abgepreſst, getrocknet, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Valeral durch Waschen mit kohlens. Natron und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification gereinigt. — Erhitzt man das Valeral 8 Stunden lang mit 2 At. wasserfreier Essigsäure auf 200° in einer zugeschmolzenen Röhre und fractionirt das gebildete ölartige Liquidum, so erhält man eine bei 195° siedende Verbindung, welche zweifach-essigs. Valeral, $C_{10}H_{10}O_2, 2 C_4H_3O_3$ ist, isomer mit dem von Wurtz beschriebenen zweifach-essigs. Amylglycol. Sie riecht angenehm ätherartig, hat das spec. Gew. 0,963, ist völlig neutral, nicht mischbar mit Wasser und zersetzt sich, mit Kalihydrat destillirt, wieder in Valeral und in Essigsäure. Erhitzt man 1 At. Valeral mit 2 At. Essigsäurehydrat 4 Stunden lang auf 200°, so erhält man dieselbe bei 195° siedende Verbindung. 1 At. Valeral mit 2 At. wasserfreier Benzoësäure 6 Stunden lang auf 260° erhitzt, liefert eine feste, gröſstentheils bei 264° destillirende Verbindung von der Formel $C_{10}H_{10}O_2, 2 C_{14}H_5O_3$. Sie ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, schmilzt bei 111° und zerfällt mit Kali in Benzoësäure und Valeral. Es existirt hiernach eine Reihe von Verbindungen, welche isomer sind mit den zusammengesetzten Glycoläthern, welche aber die Aldehyde als zweisäurige Basen enthalten und demgemäſs durch Kalihydrat nicht die Glycole, sondern die Aldehyde als Zersetzungsproducte liefern. Valeral.

Amidocapronsäure.

Erlenmeyer und A. Schöffer (1) erhielten durch Sättigen von Oenanthol mit Ammoniak und Erwärmen der gebildeten Verbindung mit Blausäure und Salzsäure nach dem von Strecker für die Darstellung des Alanins angegebenen Verfahren, einen gelblichen amorphen, aus concentrirter Salzsäure in Nadeln krystallisirbaren Körper, aus dessen annähernder Analyse sie die Formel $C_{16}H_{17}NO_4$, HCl ableiten.

Myristin.

Nach der Angabe von Comar (2) gelingt die Darstellung von Myristin sehr leicht durch Behandlung der gepulverten Muskatnüsse mit Benzol. Ueberläfst man den filtrirten Auszug der freiwilligen Verdunstung, so bildet sich eine krystallinische Masse, die nach dem Pressen zwischen Papier und Waschen mit kaltem Alkohol aus Benzol oder besser aus einem Gemenge von 1 Th. Alkohol von 90 pC. und 3 Th. Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Man erhält so aus der Muskatnufs 10 bis 12 pC. Myristin.

Säuren des Baumwollensamen-Oels.

Nach J. Slessor (3) hat das Oel der Baumwollensamen eine ähnliche Zusammensetzung, wie das Palmöl; es besteht aus Palmitin und Oleïn, mit überwiegender Menge des letzteren.

Amide fetter Säuren.

H. Carlet (4) hat, ähnlich wie schon früher Th. H. Rowney (5), eine Anzahl Amide fetter Säuren dargestellt und untersucht. Das Verfahren zur Gewinnung bestand im Allgemeinen darin, dafs er das feste oder flüssige Fett mit dem gleichen oder doppelten Vol. mit Ammoniak gesättigten Alkohols 3 bis 4 Monate in Berührung liefs, bis der sich bildende feste Körper sich nicht weiter vermehrte und in heifsem Alkohol in jedem Verhältnifs lös-

(1) Verhandl. des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg I, 214. — (2) Cimento IX, 185; Rép. chim. appliquée I, 130. — (3) Aus Edinb. new Phil. Journ. IX, 11 in Chem. Centr. 1859, 140. — (4) Bullet. de la soc. chim. de Paris, séance du 19 Août 1859. — (5) Jahresber. f. 1854, 465; f. 1855, 531.

lich war. Bei festen Fetten, wie Butter, war es erforderlich, die Mischung 15 bis 20 Tage lang im Wasser- oder Salzbade zu erhitzen. Die Producte wurden durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, bis der Schmelzpunkt nicht mehr stieg, gereinigt. Die so erhaltenen Amide gleichen den Fetten; sie sind leichter als Wasser, darin ganz unlöslich, löslich in jedem Verhältnifs in kochendem Alkohol, wenig löslich in Aether. Die Auflösungen sind vollkommen neutral. Manche Fette, wie Butter, Olivenöl, Haselnufsöl, das Oel der *Jatropha Curcas* (huile de médicinier), Leberthran, Wallfischöl und Ochsenfüfsefett lieferten reichliche, andere, wie Colzaöl, Nufsöl, Buchheckernöl, Mohnöl nur geringe Mengen des Amids. Die Erstarrungspunkte der aus verschiedenen Fetten gewonnenen Amide sind folgende : Amide fetter Säuren.

Aus	Erstarrungspkt.	Aus	Erstarrungspkt.
Butter	93°,5	Wallfischöl	85°
Olivenöl	97°	Leberthran	80°
Haselnufsöl	75°	Mohnöl	72°
Colzaöl	82°	Oel d. Jatropha Curcas	96°,5 *)
Mandelöl	92°	Ricinusöl	66° **)
Nufsöl	68°	Palmitinäther	101°,5
Bucheckernöl	70°	Stearinäther	107°,5
Ochsenfüfsefett	85°.		

*) Dieses von Bouis dargestellte Amid der Isocetinsäure, $C_{30}H_{31}NO_2$, hat nicht den (Jahresber. f. 1854, 463) angegebenen Schmelzpunkt von 67°, sondern obigen von 96°,5. — **) Vgl. Jahresber. f. 1851, 445.

Von Kali werden diese Amide nur schwierig unter Ammoniakentwickelung zerlegt; am leichtesten geschieht diefs in alkoholischer Lösung bei 3stündigem Erhitzen in einer verschlossenen Röhre im Salzwasserbad. Bei Vergleichung der Erstarrungspunkte einiger der obigen Amide mit den Erstarrungspunkten der entsprechenden fetten Säure findet Carlet eine fast constante Differenz von 40 bis 43°. Bei denjenigen Amiden, deren entsprechende Säure flüssig ist, ist die Differenz gröfser. Der Analyse unterworfen hat Carlet das aus Palmitinsäureäther dargestellte Palmitamid, $C_{32}H_{33}NO_2$, und das Stearamid,

$C_{36}H_{37}NO_2$, aus Stearinsäureäther. Das aus Butter dargestellte Amid hatte zwar die Zusammensetzung des Palmitamids, aber einen Schmelzpunkt von 93°,5 nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren; ebenso besafs die daraus dargestellte Säure alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Palmitinsäure, aber den Schmelzpunkt von 52° statt von 60°. Das aus Haselnufsöl erhaltene, bei 75° erstarrende Amid war Oleamid, $C_{36}H_{35}NO_2$; es wird an der Luft gelb und rancid, ebenso ist die daraus dargestellte flüssige Säure leicht veränderlich und giebt mit Untersalpetersäure feste, bei 44° erstarrende Elaïdinsäure.

Harnsäure. J. G. Gentele (1) hat seine theoretischen Ansichten über die Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate mitgetheilt.

Oxalantin. Die wässerige Lösung von Parabansäure wird nach H. Limpricht (2) durch Schwefelwasserstoff selbst in der Siedehitze nicht verändert; in Berührung mit Zink und Salzsäure bildet sich aber, unter Wasserstoffentwickelung, ein weifses krystallinisches Pulver, die Zinkverbindung des *Oxalantins*. Aufserdem zerlegt sich hierbei ein Theil der Parabansäure, namentlich in der Wärme, in Harnstoff und in Oxalsäure. Behandelt man die in Wasser vertheilte Zinkverbindung anhaltend mit Schwefelwasserstoff und verdampft dann das Filtrat, so erhält man weifse harte Krystallkrusten von Oxalantin, dessen Zusammensetzung (bei 100° getrocknet) der Formel $C_{12}H_4N_4O_{10} + 2HO$ entspricht. Es ist schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Weingeist und in Aether; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Von Salpetersäure oder von Bleisuperoxyd wird es in der Siedehitze nicht oxydirt. Erhitzt man die wässerige Lösung mit Quecksilberoxyd oder sal-

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 130. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 133; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 127; Chem. Centr. 1859, 833; Ann. ch. phys. [3] LVII, 356; Rép. chim. pure II, 30.

peters. Silberoxyd und fügt dann Ammoniak zu, so tritt augenblicklich Reduction ein. Das Oxalantin löst sich leicht in ätzenden und kohlens. Alkalien, in letzteren unter Aufbrausen. Die Lösung enthält, wie es scheint, nach dem Verdunsten oxalurs. Salze. Limpricht hebt hervor, dafs das Oxalantin zur Parabansäure in derselben Beziehung stehe, wie das Alloxantin zum Alloxan :

$$\underset{\text{Alloxan}}{2\,C_8H_2N_2O_8} + 2\,H = \underset{\text{Alloxantin}}{C_{16}H_4N_4O_{14}} + 2\,HO.$$

$$\underset{\text{Parabansäure}}{2\,C_6H_2N_2O_6} + 2\,H = \underset{\text{Oxalantin}}{C_{12}H_4N_4O_{10}} + 2\,HO.$$

A. Strecker (1) hat das Verhalten des Alloxans gegen Cyanüre genauer untersucht. Nach Rösing und Schischkoff (2) entsteht durch Einwirkung von Cyanammonium auf Alloxan ein weifser krystallinischer Körper, das *Oxalan*, von der Formel $C_{30}H_{26}N_{14}O_{30}$, mit welcher indessen die von Liebig (3) mitgetheilten Analysen nicht übereinstimmen. Versetzt man, nach Strecker, eine verdünnte Lösung von Alloxan zuerst mit Blausäure und dann mit Ammoniak, so entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag von Oxalan; das Filtrat wird durch Silberlösung geschwärzt und giebt mit Salpetersäure angesäuert eine reichliche Fällung von Cyansilber. Auch bei Anwendung von wenig Blausäure erhält man eine bedeutende Quantität von Oxalan und stets ist in dem Filtrat Blausäure vorhanden, welche hierbei keine Veränderung erleidet, sondern einem Ferment ähnlich wirkt. Aus einer concentrirteren Alloxanlösung erhält man einen reichlicheren Niederschlag, der aber einen an der Luft roth werdenden, in kochendem Wasser löslichen Körper, dialurs. Ammoniak, beigemengt enthält. Aufser Oxalan und Dialursäure bildet sich noch Kohlensäure. Für das Oxalan leitet Strecker

Oxaluramid (Oxalan).

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 47; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 289; J. pr. Chem. LXXIX, 466; Rép. chim. pure II, 188. — (2) Jahresber. f. 1858, 309. — (3) Ebendaselbst 310.

Oxaluramid (Oxalan). aus seiner Analyse die Formel $C_6H_5N_3O_6$ ab und die Zersetzung des Alloxans erklärt sich dann durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Alloxan}}{2\,C_8H_2N_2O_8} + H_2O_2 + NH_3 = \underset{\text{Oxalan}}{C_6H_5N_3O_6} + \underset{\text{Dialursäure}}{C_8H_4N_2O_8} + C_2O_4.$$

Die Eigenschaften des Oxalans sind im Wesentlichen die von Rösing und Schischkoff angegebenen; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich jedoch ohne Zersetzung, sofern der durch Wasser ausgefällte Körper unverändertes Oxalan ist. Das von Rösing und Schischkoff hierbei noch beobachtete andere Product, $C_{16}H_{10}N_4O_{18}$, ist nach Strecker nichts anderes als Alloxantin (der Analyse nach $C_{16}H_6N_4O_{16} + 3HO$); seine Bildung erklärt sich aus einem Gehalt des Oxalans an dialurs. Ammoniak, welches in saurer Lösung nach und nach in Alloxantin übergeht. Das Oxalan wäre nach Strecker als das Amid der Oxalursäure zu betrachten und dann *Oxaluramid* zu nennen; es verwandelt sich mit Kali in Ammoniak und oxalurs. Kali, welches letztere wieder in Oxalsäure und Harnstoff übergeht. Es bildet sich wahrscheinlich auch durch Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf Parabansäure: $C_6H_2N_2O_6 + NH_3 = C_6H_5N_3O_6$. — Aehnliche Verbindungen, in welchen Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist, lassen sich aus einer mit Blausäure vermischten Alloxanlösung durch Zufügen der betreffenden Aminbase darstellen. So bildet sich mit Aethylamin, Anilin, Toluïdin in einer solchen Alloxanlösung sogleich ein krystallinischer, dem Oxaluramid ähnlicher Niederschlag; nicht aber mit Piperin. Das mit Anilin erhaltene Product ist identisch mit dem schon von Laurent und Gerhardt (1) dargestellten *Phenyloxaluramid* (Oxaluranilid). Von der Parabansäure ausgehend stellt Strecker für diese Verbindungen die nachstehenden Formeln auf:

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 601.

Oxaluramid (Oxalan).

Parabansäure	Oxaluramid	Aethyl-oxaluramid	Phenyl-oxaluramid
$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\H_5\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\H_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\H_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N_3$.

Versetzt man die wenig Blausäure enthaltende Alloxanlösung mit essigs. oder kohlens. Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, so scheidet sich unter Wärmeentwickelung dialurs. Kali, $C_8H_3KN_2O_8$, ab und die Lösung enthält oxalurs. Kali, $C_6H_3KN_2O_8$. In beiden Fällen entweicht Kohlensäure. Zur Darstellung dieser Körper wählt man am besten kohlens. Kali, das in concentrirter Lösung so lange zugefügt wird, als noch Aufbrausen stattfindet, oder bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Das ausgeschiedene gelbliche dialurs. Kali wird durch Auflösen in kalter Kalilauge und Fällen mit Essigsäure farblos, an der Luft aber wieder röthlich. Das oxalurs. Kali krystallisirt aus der Mutterlauge in farblosen Blättchen, die sich schwer in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser lösen; in der mit Ammoniak versetzten Lösung erzeugt Chlorcalcium einen weifsen, in Wasser löslichen Niederschlag; beim Kochen fällt dann oxals. Kalk nieder. Die Umwandlung des Alloxans durch Alkalien bei Gegenwart von Blausäure entspricht also der Gleichung:

$$\underbrace{2\,C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + 2\,KO + 2\,HO = \underbrace{C_8H_3KN_2O_8}_{\text{dialurs. Kali}} + \underbrace{C_6H_3KN_2O_8}_{\text{oxalurs. Kali}} + C_2O_4.$$

In diesem Fall wie bei Gegenwart von Ammoniak verwandelt der Wasserstoff des Wassers einen Theil des Alloxans in Dialursäure, während der Sauerstoff mit einer gleichen Menge Alloxan Kohlensäure und Parabansäure und letztere dann Oxaluramid oder oxalurs. Salz bildet. Ferro- oder Ferrid-Cyankalium zeigen gegen Alloxan nur dann ein ähnliches Verhalten, wenn Spuren von Cyankalium beigemengt sind, was dazu dienen kann, mittelst Alloxan Cyankalium neben obigen Ferrocyanverbindungen zu erkennen.

Chrysamminsäure.

Ueber die optischen Eigenschaften einiger chrysammins. Salze hat Haidinger (1) Bemerkungen veröffentlicht.

Organische Basen. Triäthylphosphin.

Im vorhergehenden Jahresbericht (f. 1858, 331) ist nach einer vorläufigen Mittheilung von A. W. Hofmann angegeben, daſs sich bei Einwirkung von Bromäthylen auf Triäthylphosphin auſser der Bromverbindung $C_{16}H_{19}PBr_2$ noch mehrere andere erzeugen. Ueber diese Verbindungen hat Hofmann (2) einige weitere, Früheres zum Theil berichtigende vorläufige Angaben publicirt, welchen wir das Folgende entnehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Bromäthylen und Triäthylphosphin nur langsam auf einander ein, aber schon bei gelindem Erwärmen erstarrt die Mischung unter lebhafter Reaction zu einer blendend-weiſsen Krystallmasse, deren Zusammensetzung in Folge secundärer Processe häufig complicirt ist. Stets sind zwei Hauptproducte vorhanden, nämlich das (schon im vorigen Jahresbericht beschriebene) einatomige Salz $C_{16}H_{19}PBr_2 = (C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P, Br$ und ein zweiatomiges Salz $C_{28}H_{34}P_2Br_2 = (C_4H_5)_6(C_4H_4)''P_2, Br_2$. Das einatomige Salz entsteht in gröſster, obwohl nicht reichlicher Menge bei Einwirkung von überschüssigem Bromäthylen auf Triäthylphosphin. Nach 3- bis 4maliger Krystallisation aus absolutem Alkohol ist es rein. Es bildet groſse farblose Octaëder, welche sich äuſserst leicht in

(1) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 183. — (2) Lond. R. Soc. Proc. IX, 651; X, 100; Phil. Mag. [4] XVIII, 148; XIX, 306; Chem. Gaz. 1859, 284, 377; Compt. rend. XLVIII, 787; Berl. Acad. Ber. 1859, 867; J. pr. Chem. LXXVII, 180; LXXIX, 110; LXXX, 163; Rép. chim. pure I, 347; Chem. Centr. 1859, 497. Eine Zusammenstellung der Untersuchungen Hofmann's über die Phosphorbasen findet sich J. pr. Chem. LXXVII, 303.

Triäthylphosphin.

Wasser, etwas weniger leicht in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether lösen. Silbersalze fällen nur die Hälfte des Broms aus; durch Behandlung mit Chlorsilber entsteht das Chlorür $C_{16}H_{19}BrP, Cl$, aus welchem durch Platinchlorid das schwerlösliche, aus Wasser in langen Prismen krystallisirende Doppelsalz, $C_{16}H_{19}BrPCl, PtCl_2$, gefällt wird. Bei der Einwirkung von Silberoxyd tritt der ganze Bromgehalt aus, indem die stark alkalisch reagirende Base $C_{16}H_{21}PO_4 = \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3(C_4H_5O_2)P \\ H\end{matrix}\right\} O_2$ entsteht. Das dieser Base entsprechende Jodür, $C_{16}H_{20}PO_2J = (C_4H_5)_3(C_4H_5O_2)P, J$, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol und unlöslich in Aether; das Platinsalz (1), $C_{16}H_{20}PO_2Cl, PtCl_2$, krystallisirt in grofsen dunkelrothen Octaëdern. — Das zweiatomige Salz ist stets in beträchtlicher Menge in der alkoholischen Mutterlauge des einatomigen Salzes enthalten; am besten gewinnt man es aber durch Behandlung des einatomigen Salzes mit einem Ueberschufs von Triäthylphosphin : $C_{16}H_{19}PBr_2 + C_{12}H_{15}P = C_{28}H_{34}P_2Br_2$. Das entstehende, 2 Moleculen Salmiak entsprechende Salz ist ein wahres Diphosphoniumbromür, welches unter dem Einflufs von Silbersalzen seinen ganzen Bromgehalt verliert, indem sich eine Reihe wohl characterisirter krystallisirbarer zweiatomiger Verbindungen bildet. Durch Einwirkung von Silberoxyd entsteht die sehr beständige, äufserst caustische freie Base $C_{28}H_{36}P_2O_4 = \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_6(C_4H_4)''P_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_4$, deren Jodür, wie es leicht durch Sättigung der Base mit Jodwasserstoffsäure erhalten wird, in langen weifsen Nadeln krystallisirt, welche mäfsig löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether sind. Das Platinsalz, $C_{28}H_{34}P_2Cl_2, 2PtCl_2$, ist ein blafs-rothgelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der aus heifser

(1) Es ist dies, wie es scheint, dasselbe Salz, für welches im Jahresber. f. 1858, 332 die Formel $C_{16}H_{19}PCl, PtCl_2$ angegeben ist.

Triäthylphosphin. concentrirter Salzsäure in schönen Prismen krystallisirt. Das Goldsalz, $C_{28}H_{34}P_2Cl_2$, $2\,AuCl_3$, krystallisirt in mikroscopischen goldglänzenden Nadeln. — A. W. Hofmann hat ferner gefunden, dafs das einatomige Bromür, $C_{16}H_{19}PBr_2$, von Ammoniak und den Stickstoffbasen lebhaft angegriffen wird. Vermischt man dieses Bromür mit Ammoniak, beide in alkoholischer Lösung, so vereinigen sie sich unter Wärmeentwickelung nach der Gleichung :

$$(C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P,\ Br + H_3N = H_3(C_4H_5)_3(C_4H_4)'',\ P,\ N,\ Br_2.$$

Die Lösung enthält dann ein, 2 Moleculen Salmiak entsprechendes, Phosphammoniumdibromür, dessen Metall, neben dem zweiatomigen Aethylen, zur Hälfte aus Ammoniak und zur Hälfte aus Triäthylphosphin besteht. Das Bromür ist wie die entsprechende Chlorverbindung sehr leicht löslich und zur Analyse wenig geeignet. Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht aus dem Bromür eine stark caustische, sehr stabile Base von der Formel $H_3(C_4H_5)_3(C_4H_4)''P,\begin{matrix}N\\H_2\end{matrix}\Big\}O_4$; sie besitzt alle Eigenschaften der Kalilauge. Durch Sättigen dieser Base mit Jod- oder Chlorwasserstoffsäure entsteht das entsprechende Dijodür oder Dichlorür. Letzteres giebt mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt nach der Formel $H_3(C_4H_5)_3(C_4H_4'')P,N,Cl_2 + 2\,PtCl_2$ zusammengesetzt ist. — Aethylamin und Trimethylamin (auch Methylamin) verhalten sich zu dem einatomigen Bromür $C_{16}H_{19}PBr_2$ ganz wie Ammoniak; es entstehen die sehr leicht löslichen Dibromüre $[H_2(C_4H_5)_4(C_4H_4'')P,\ N]''$, Br_2 und $[(C_2H_3)_3(C_4H_5)_3(C_4H_4'')P,\ N]''$, Br_2, welche durch Behandlung mit Silberoxyd in die stark basischen Oxyde $H_2(C_4H_5)_4(C_4H_4'')P,\begin{matrix}N\\H_2\end{matrix}\Big\}O_4$ u. $(C_2H_3)_3(C_4H_5)_3(C_4H_4'')P,\begin{matrix}N\\H_2\end{matrix}\Big\}O_4$ übergehen; durch Sättigen dieser Basen mit Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid entstehen die in langen feinen hochgelben Nadeln krystallisirenden Platinsalze $H_2(C_4H_5)_4(C_4H_4'')P,\ N,\ Cl_2 + 2\,PtCl_2$ und $(C_2H_3)_3(C_4H_5)_3$

$(C_4H_4'')P, N, Cl_2 + 2PtCl_2$. — Hofmann hebt die Beziehungen dieser Körper, deren Bildung den Schlüssel zum Verständniſs der Diammoniumbasen liefert, zu den zweiatomigen Alkoholen in nachstehenden Formeln hervor : Triäthylphosphin.

Aethylen-Alkohol	Intermediärer Bromwasserstoffäther	Bromwasserstoffäther
$\left.\begin{matrix}H\\(C_4H_4'')\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_4'')\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}$	$(C_4H_4'')\Big\}\begin{matrix}Br\\Br.\end{matrix}$
Einatomige Base	Erstes einatom. Bromür	Zweiatom. Bromür.
$\left.\begin{matrix}P(C_4H_5)_3H\\(C_4H_4'')\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$	$[P(C_4H_5)_3(C_4H_4Br)]Br$	$\left\{\begin{matrix}P(C_4H_5)_3\\(C_4H_4'')\\P(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}''\begin{matrix}Br\\Br.\end{matrix}$
Zweiatomige Base	Zweites einatom. Bromür	Gemischtes zweiatomiges Bromür
$\left.\begin{matrix}P(C_4H_5)_3H\\(C_4H_4'')\\P(C_4H_5)_3H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}P(C_4H_5)_3H\\(C_4H_4'')\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}$	$\left\{\begin{matrix}P(C_4H_5)_3\\(C_4H_4'')\\NH_3\end{matrix}\right\}''\begin{matrix}Br\\Br.\end{matrix}$
Gemischte zweiatomige Base		Gemischtes zweiatomiges Bromür
$\left.\begin{matrix}P(C_4H_5)_3H\\(C_4H_4'')\\N(C_2H_5)_3H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$		$\left\{\begin{matrix}P(C_4H_5)_3\\(C_4H_4'')\\N(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}''\begin{matrix}Br\\Br.\end{matrix}$

Trimethylphosphin erhitzt sich, nach Hofmann (1), mit dem einatomigen Bromür $C_{16}H_{19}PBr_2$ in alkoholischer Lösung ebenfalls unter Bildung der sehr leicht löslichen Bromverbindung $(C_4H_4'')(C_2H_3)_3(C_4H_5)_3P_2, Br_2$. Mit Silberoxyd behandelt entsteht aus dieser die ätzende Base $\left.\begin{matrix}(C_4H_4'')(C_2H_3)_3(C_4H_5)_3P_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Aus letzterer erhält man durch Sättigen mit Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid das blaſsgelbe Platinsalz $(C_4H_4'')(C_2H_3)_3(C_4H_5)_3P_2, Cl_2 + 2PtCl_2$. — Die dem Bromäthylen homologen und analogen Verbindungen, Jodmethylen, Brompropylen, Bromamylen, Chlorbenzoylen wirken auf Triäthylphosphin ebenfalls ein. Mit Jodmethylen entstehen zwei in Nadeln krystallisirbare Jodverbindungen, welche durch absoluten Alkohol getrennt

(1) Compt. rend. XLIX, 880; Rép. chim. pure II, 97; Chem. Centr. 1860, 168.

Triäthylphosphin. werden können. Die eine in Alkohol schwer lösliche ist ein einatomiges Salz, $(C_2H_2J)(C_4H_5)_3P, J$, welches den in dem Ammonium enthaltenen Antheil des Jods fest gebunden hält. Durch Behandlung mit Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur entsteht daraus die Base $\left.\begin{matrix}(C_2H_2J)(C_4H_5)_3P\\H\end{matrix}\right\}O_2$, deren entsprechendes Glied aus der Aethylenreihe sich nicht bildet, weil das Brom unter dem Einfluſs von 1 Aeq. Wasser als Bromwasserstoffsäure austritt und durch den Rest HO_2 ersetzt wird. Die jodhaltige Base liefert mit Salzsäure und Platinchlorid ein aus heiſsem Wasser in Prismen krystallisirendes Platinsalz. Die andere, aus Triäthylphosphin und Jodmethylen entstehende Jodverbindung ist in Nadeln krystallisirbar und enthält $(C_2H_3O_2)(C_4H_5)_3P, J$; mit Silberoxyd liefert sie die Base $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O_2)(C_4H_5)_3P\\H\end{matrix}\right\}O_2$, deren Platinsalz in dunkelgelben Octaëdern krystallisirt. — Im Anschluſs an seine früheren Versuche über das Verhalten des Trimethylamins zu Bromäthylen (1) zeigt Hofmann noch, daſs auch das Triäthylamin mit Bromäthylen eine dem Körper $(C_4H_4Br)(C_2H_3)_3N,Br$ entsprechende Bromverbindung von der Formel $(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3N, Br$, bilde. Beide verhalten sich aber insofern den einatomigen Bromüren der Phosphorreihe nicht ähnlich, als sie bei Behandlung mit Ammoniak oder Monaminen nicht in zweiatomige Verbindungen übergehen. Sie verlieren unter diesen Umständen das latente Brom als Bromwasserstoff und verwandeln sich in Vinylverbindungen, von den Formeln $(C_2H_3)_3(C_4H_3)N, Br$ und $(C_4H_5)_3(C_4H_3)N, Br$. Mit Chloräthylen und Trimethylamin erhält man ganz analoge Producte, wie bei Anwendung von Bromäthylen; Chloräthylen und Triäthylamin geben dagegen neue Körper. Mit Jodmethylen und Trimethylamin

(1) Jahresber. f. 1858, 338.

Triäthylphosphin.

entsteht die in Nadeln krystallisirbare Jodverbindung $(C_4H_4J)(C_2H_3)_3N, J$, welche sich bei weiterer Behandlung mit Trimethylamin oder Ammoniak nicht mehr verändert. Silberoxyd erzeugt daraus die Base $\left.\begin{matrix}(C_4H_4J)(C_2H_3)_3N\\H\end{matrix}\right\}O_2$; bei längerem Kochen tauscht sich das Jod gegen den Rest HO_2 aus und es entsteht die Base $\left.\begin{matrix}(C_4H_5O_2)(C_2H_3)_3N\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Beide Basen unterscheiden sich leicht durch ihre Platinsalze; das der jodhaltigen krystallisirt in Tafeln, das der jodfreien in grofsen Octaëdern.

Auch Chloroform, Bromoform und Jodoform wirken, nach Hofmann's (1) Versuchen, auf Triäthylphosphin ein. Fügt man Jodoform nach und nach der Base zu, bis keine Wärmeentwickelung mehr beobachtbar ist, so erhält man eine hellgelbe klebrige Masse, welche mit Alkohol weifs wird und ein krystallinisches Ansehen gewinnt. Die Krystallmasse ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; die Krystalle sind nach 2- bis 3maliger Krystallisation aus kochendem Alkohol rein. Ihre Zusammensetzung entspricht einer Verbindung von 1 Aeq. Jodoform mit 3 Aeq. Triäthylphosphin : $C_2HJ_3 + 3\,C_{12}H_{15}P = C_{38}H_{46}P_3J_3 = (C_2H''')(C_4H_5)_9, P_3, J_3$. Die Lösung dieses Trijodürs wird durch Jodzink weifs krystallinisch gefällt; der in Wasser schwer lösliche und beim Umkrystallisiren sich etwas zersetzende Niederschlag hat die Formel $C_{38}H_{46}P_3, J_3 + 3\,ZnJ$. Durch Behandlung mit Silbersalzen entstehen aus dem Trijodür dreiatomige Salze mit verschiedenen Säuren. Das blafsgelbe, in Wasser unlösliche, aus heifser Salzsäure in rectangulären Blättchen krystallisirende Platinsalz ist $C_{38}H_{46}P_3, Cl_3 + 3\,PtCl_2$. Durch Behandlung des Trijodürs mit Silberoxyd bildet sich Jodsilber und eine

(1) London R. Soc. Proc. X, 189; Phil. Mag. [4] XIX, 460; Compt. rend. XLIX, 928; Instit. 1859, 408; Rép. chim. pure II, 100; Chem. Centr. 1860, 171.

Triäthylphosphin. äufserst caustische Lösung einer fixen Base, welche aber einer anderen Reihe angehört. Mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt bildet sich nicht mehr das in Alkohol schwer lösliche Salz; man erhält beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, aus dem sich leicht eine klebrige Substanz und ein in prachtvollen Nadeln krystallisirendes Jodür von der Formel $C_{14}H_{18}P, J = (C_2H_3)(C_4H_5)_3P, J$ abscheiden läfst. Dieses letztere, leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, ist das schon früher (1) von Cahours und Hofmann durch Einwirkung von Jodmethyl auf Triäthylphosphin erhaltene Phosphomethyltriäthyliumjodür. Die durch Einwirkung von Silberoxyd auf die ursprüngliche Jodverbindung erhaltene alkalische Lösung liefert nicht mehr das in Wasser unlösliche Platinsalz, sondern lösliche dunkel-orangerothe Octaëder von der Formel $C_{14}H_{18}P, Cl + PtCl_2$. Hofmann schliefst hieraus, dafs das Trijodür des Triphosphoniums sich durch Silberoxyd in das Oxyd des Monophosphoniums umwandle, unter gleichzeitiger Bildung des als zerfliefsliche klebrige Substanz auftretenden Triäthylphosphinoxyds. Letzteres erkennt man daran, dafs die verdampfte Lösung des Methyltriäthylphosphoniumoxyds auf Zusatz von Kali Oeltropfen abscheidet, welche mit Wasser leicht wieder verschwinden. Die Einwirkung von Silberoxyd auf das Trijodür des Triphosphoniums erklärt sich nach der Gleichung : $(C_2H''')(C_4H_5)_9, P_3, J_3 + 3AgO + 3HO = 3AgJ + (C_2H_3)(C_4H_5)_3P, HO_2 + 2[(C_4H_5)_3PO_2]$. — Läfst man Jodoform in grofsem Ueberschufs auf Triäthylphosphin einwirken, so entstehen noch andere, bis jetzt nicht näher untersuchte Verbindungen. Auch mit Tribromallyl erstarrt das Triäthylphosphin bald zu einer krystallinischen Masse. Läfst man Triäthylphosphin tropfenweise in den Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 fallen, so tritt unter zischendem Geräusch

(1) Jahresber. f. 1857, 377.

eine heftige Reaction ein. Das Product erstarrt beim Erkalten zu weifsen Krystallen.

Amylamin. A. W. Hofmann (1) hat den bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amylamin entstehenden Körper, von welchem R. Wagner (2) vermuthete, er sei Thialdin, näher untersucht. Beim Vermischen von wasserfreiem Amylamin mit einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in wasserfreiem Aether erzeugen sich unter Temperaturerhöhung weifse glänzende, in Aether kaum lösliche Schuppen, die durch Abwaschen mit Aether rein erhalten werden. Dieser Körper entsteht durch directe Verbindung von 2 Aeq. Amylamin mit Schwefelkohlenstoff und ist amylsulfocarbamins. Amylamin von der Formel :

$$C_{22}H_{26}N_2S_4 = C_{10}H_{13}N,\ C_{12}H_{13}NS_4 = \left.\begin{matrix} C_2S_2'',\ C_{10}H_{11},\ H,\ N \\ C_{10}H_{11},\ H_3,N \end{matrix}\right\} S_2.$$

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol; bei 100^0 wird sie erst nach einiger Zeit unter Zersetzung flüssig; dasselbe tritt, obwohl langsamer, auch bei gewöhnlicher Temperatur ein; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und es bleibt ein Gemenge von Schwefel mit einem neuen krystallinischen Körper, der sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löst. Mit Salzsäure zerfällt die Verbindung in Amylsulfocarbaminsäure, die sich als öliges, nach und nach erstarrendes Liquidum abscheidet, und in Amylamin, welches in der sauren Lösung enthalten ist. Der ölige Körper löst sich in Ammoniak und Kali und erzeugt mit Amylamin wieder die ursprüngliche Verbindung. Aethylamin liefert mit Schwefelkohlenstoff ganz analoge Resultate, Phenylamin bildet dagegen mit Schwefelkohlenstoff sogleich Diphenyl-Sulfocarbamid (Sulfocarbanilid) unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ($2C_{12}H_7N + C_2S_4$

(1) Lond. R. Soc. Proc. IX, 591; Phil.Mag. [4] XVII, 388; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 60; Chem. Gaz. 1859, 196; Rép. chim. pure I, 513; J. pr. Chem. LXXIX, 144. — (2) Jahresber. f. 1857, 370.

$= C_{28}H_{12}N_2S_2 + H_2S_2$). Wahrscheinlich ist indessen das Diphenylsulfocarbamid nur das Zersetzungsproduct des sehr wenig beständigen phenylsulfocarbamins. Phenylamins, $C_{28}H_{14}N_2S_4$, und gleicher Weise möchte eine genauere Untersuchung ausweisen, dafs die oben erwähnte krystallinische Substanz, welche in der Wärme aus amylsulfocarbamins. Amylamin entsteht, nichts anderes als Diamylsulfocarbamid, $C_{22}H_{24}N_2S_2$, ist.

Dibromallylamin.

M. Simpson (1) hat die Verbindung genauer untersucht, welche sich beim Mischen alkoholischer Lösungen von Dibromallylamin (2) und Quecksilberchlorid als weifser voluminöser Niederschlag ausscheidet. Das im Ueberschufs anzuwendende Quecksilberchlorid wird durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt. Die Analyse der im leeren Raum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung entsprach der Formel $2HgCl + \left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right\}N = HgCl + \left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\\Hg\end{matrix}\right\}N, HCl$. Durch siedendes Wasser wird die Verbindung unter Bildung eines purpurrothen Körpers zersetzt; aus Alkohol krystallisirt sie in langen Nadeln. Aus der Lösung in verdünnter Salpetersäure wird durch salpeters. Silber nur Chlorsilber gefällt; die salzs. Lösung giebt mit Kali einen weifsen, allmälig gelb werdenden Niederschlag.

Anilin: Benzoylanilid.

Ein Gemisch von 1 Aeq. Benzoylanilid (3) mit etwas mehr als 1 Aeq. Jodäthyl wird nach A. Borodine (4)

(1) Ann. ch. phys. [3] LVI, 129 (wo sich auch die ausführlichen Angaben über Dibromallylamin finden); Phil. Mag. [4] XVII, 194; Ann. Ch. Pharm. CXII, 256; J. pr. Chem. LXXVIII, 128; Chem. Centr. 1859, 335; Rép. chim. pure I, 347. — (2) Jahresber. f. 1858, 346. — (3) Jahresber. f. 1850, 488. — (4) Petersb. Acad. Bull. XVII, 408; J. pr. Chem. LXXVII, 119; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXI, 254; Chem. Centr. 1859, 556; Rép. chim. pure I, 564.

Benzoylanilid.

bei mehrstündigem Erhitzen im verschlossenen Gefäfs auf 100° dunkelroth und dickflüssig. Durch rasches Abspülen mit wenig schwachem Weingeist, Lösen in heifsem starkem Weingeist, Behandeln mit Thierkohle und Verdampfen des Filtrats erhält man eine harzige Masse (aus 6 Grm. Benzoylanilid 11 Grm.), welche unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether ist und beim Erhitzen unter Schmelzung und Verlust von Jodäthyl sich zersetzt. Der Jodgehalt dieser Verbindung (37,02 pC.) entsprach der Formel $C_{30}H_{16}NJ$. In weingeistiger Lösung wird sie durch Silberoxyd, Bleioxydhydrat und Aetzkali unter Bildung von Jodmetall und einer in Wasser unlöslichen jodfreien weichen harzartigen Substanz zerlegt, welche letztere wie die ursprüngliche Jodverbindung sich an der Luft grün färbt. Borodine berechnet aus ihrer Analyse die Formel $C_{30}H_{16}NO$ und schliefst aus seinen Versuchen, dafs das Benzoylanilid $C_{26}H_{11}N$ ein tertiäres Amid, $N\left\{\begin{matrix}C_{14}H''_{6}\\C_{12}H_{5}\end{matrix}\right.$, sei; das Product der Einwirkung des Jodäthyls wäre dann die Jodverbindung eines substituirten Ammoniums und die hieraus durch Aetzkali erhaltene Substanz das Oxyd. Das salpeters. Salz dieses letzteren erhält man als harzartige weiche, in Wasser und Aether unlösliche Masse durch wechselseitige Zersetzung der Jodverbindung mit salpeters. Silber in weingeistiger Lösung; die essigs. Verbindung habe ähnliche Eigenschaften.

Aethylanilin u. Amylanilin.

A. Riche (1) hat gezeigt, dafs sich Aethylanilin, in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst und allmälig mit salpetrigs. Kali vermischt, nach der Gleichung : $N, C_{12}H_{5}, C_{4}H_{5}, H + 2NO_{3} = C_{12}H_{6}O_{2} + C_{4}H_{5}O, NO_{3} + N_{2}$ in Stickstoff, salpetrigs. Aethyl und Phenylalkohol zerlegt. Die Reaction geht indessen nicht so ganz einfach,

(1) Rép. chim. pure I, 274; Ann. Ch. Pharm. CXI, 91; Chem. Centr. 1859, 786.

Aethylanilin u. Amylanilin.

wie die Gleichung andeutet, vor sich, denn es bleibt nach der Destillation in der Retorte ein kohliger Rückstand und andererseits bilden sich durch weitere Einwirkung der salpetrigen Säure Nitroverbindungen des Phenylalkohols. Diäthylamin zersetzt sich mit salpetriger Säure wie das Aethylamin, unter Bildung von 2 Aeq. salpetrigs. Aethyls : $N, C_4H_5, C_4H_5, H + 3 NO_3 = 2(C_4H_5O, NO_3) + HO + N_2$. — Diäthylanilin liefert neben wenig salpetrigs. Aethyl, Phenylalkohol und Nitrophensäure, noch weitere weniger einfache Zersetzungsproducte.

A. Matthiessen (1) ist im Verfolg seiner früheren über diesen Gegenstand angestellten Versuche (2), mit Anwendung anderer und nur kurze Zeit einwirkender Oxydationsmittel zu Resultaten gekommen, welche gleichsam die erste Phase der von Riche beobachteten Reactionen bilden, sofern nur eins der Radicale der Basen sich oxydirt, während das andere unter Wasserstoffaufnahme eine neue Base bildet. Eine verdünnte Auflösung von salpeters. Amylanilin liefert nach Matthiessen bei 12stündiger Behandlung mit salpetriger Säure Amylamin und Ammoniak, jedoch in nicht quantitativ zu bestimmender Menge. Mit einem Gemenge von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Wasser gekocht giebt dieselbe Base ebenfalls Amylamin und Ammoniak, neben Nitrophensäure und salpetrigs. Amyl, welche letzteren aus den Alkoholen durch die freie Salpetersäure entstehen.

$$C_{12}H_5, C_{10}H_{11}, H, N + H_2O_2 + NHO_6 = C_{12}H_6O_2 + C_{10}H_{11}, H_2, N + NHO_6.$$
$$C_{10}H_{11}, H_2, N + H_2O_2 + NHO_6 = C_{10}H_{12}O_2 + H_3N + NHO_6.$$

Aus Aethylanilin bildet sich in derselben Weise Aethylamin und Ammoniak; aus Diäthylanilin Aethylamin, Diäthylamin und Ammoniak. Erhitzt man eine Lösung

(1) London R. Soc. Proc. IX, 635; Phil. Mag. [4] XVIII, 186; Chem. Gaz. 1859, 78; Ann. Ch. Pharm. CXI, 86; J. pr. Chem. LXXVIII, 227; Chem. Centr. 1859, 750; Rép. chim. pure I, 350. — (2) Jahresber. f. 1858, 350.

von Anilin in verdünnter (1 Th. Säure, 6 Th. Wasser) Schwefelsäure mit wenig Manganhyperoxyd zum Sieden und kühlt dann nach 3 bis 4 Minuten ab, so enthält die Lösung neben unverändertem Anilin auch Ammoniak. Mit Diäthylanilin bildet sich in derselben Weise, wie mit Salpetersäure, Aethylamin, Diäthylamin und Ammoniak, wie die Analyse der Platindoppelsalze ergab. Matthiessen schliefst hieraus, dafs bei der Einwirkung von salpetriger Säure, von Salpetersäure, von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, von übermangans. Kali, wie in einigen Fällen auch von Alkalien oder Säuren allein, in der ersten Phase der Einwirkung nur das Wasser zersetzt werde, indem die Radicale der Basen stufenweise durch Wasserstoff vertreten werden. Aethylanilin u. Amylanilin.

A. Wurtz (1) ist dagegen der Ansicht, die Wirkung der Salpetersäure auf primäre, secundäre und tertiäre Basen sei eine Aufeinanderfolge von doppelten Umsetzungen, complicirt durch partielle Reduction. Amylanilin zerfalle mit Salpetersäure theoretisch nach den Gleichungen :

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_2.$$

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO_4\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die in der ersten Phase der Reaction gebildete Nitrophensäure sei beständig, aber nicht das salpeters. Amyl, welches in salpetrigs. Amyl übergehe. In jedem Fall würde nach dieser Ansicht die Annahme von unveränderter Salpetersäure in beiden Gliedern der Reactionsgleichung vermieden.

S. Cloëz (2) macht einige weitere vorläufige Mittheilungen über die bei Einwirkung von Ammoniak und Monaminen auf Bromäthylen entstehenden Basen, bezüg- Aus Bromäthylen entstehende Basen.

(1) Rép. chim. pure I, 352. — (2) Instit. 1859, 233.

Aus Bromäthylen entstehende Basen.

lich deren Zusammensetzung und Constitution, wie im Jahresbericht für 1858, 343 angeführt wurde, A. W. Hofmann (1) zu einer Ansicht gelangte, welche von der von Cloëz festgehaltenen verschieden ist. Aus Ammoniak und Bromäthylen entstehen nach Cloëz mehrere Basen, darunter eine über 300° siedende, das *Diacetenamin* $C_8H_{10}N_2$, welche 1 Aeq. Salzsäure sättige und deren Platinsalz die Formel $C_8H_{10}N_2$, HCl + $PtCl_2$ habe. Diese Base bilde sich nach der Gleichung : $2(C_4H_4Br_2) + 5NH_3 = C_8H_{10}N_2, HBr + 3(NH_4Br)$. Methylamin, Aethylamin, Butylamin und Anilin verhalten sich gegen Bromäthylen genau wie Ammoniak und es bilden sich nach Cloëz :

Diacetenmethylamin	$C_{12}H_{14}N_2 = 2\,C_6H_7N$
Diacetenäthylamin	$C_{16}H_{18}N_2 = 2\,C_8H_9N$
Diacetenbutylamin	$C_{24}H_{26}N_2 = 2\,C_{12}H_{13}N$
Diacetenanilin	$C_{32}H_{18}N_2 = 2\,C_{16}H_9N$.

Sowie das Diacetenamin begleitet sei von Formenamin C_2H_3N, HO, und von Acetenamin C_4H_5N, HO, so bilde sich auch mit den genannten flüchtigen Basen noch :

Formenmethylamin	C_4H_5N, HO	Acetenmethylamin	C_6H_7N, HO
Formenäthylamin	C_6H_7N, HO	Acetenäthylamin	C_8H_9N, HO
Formenbutylamin	C_8H_9N, HO	Acetenbutylamin	$C_{10}H_{11}N$,HO
Formenanilin	$C_{14}H_7N$	Acetenanilin	$C_{16}H_9N$.

Das Formenanilin ist nach Cloëz die von Hofmann als Aethylendiphenyldiamin, $C_{28}H_{16}N_2$, bezeichnete Base; das Acetenanilin ist Hofmann's Diäthylendiphenyldiamin, $C_{32}H_{18}N_2$; das Formenäthylamin ist Hofmann's Aethylendiäthylammoniumoxyd, $C_{12}H_{18}N_2O_2$.

Hofmann (2) betrachtet seinerseits die Frage über die zweiatomige Natur dieser Basen durch seine Unter-

(1) Bezüglich einer Prioritätsreclamation von Natanson (Compt. rend. XLIX, 984) über die Entdeckung des Acetenamins erklärt Hofmann (Compt. rend. L, 171), daſs die Entdeckung dieser Base Cloëz angehöre und daſs seine Untersuchung nur die Feststellung der Constitution derselben zum Zweck hat. — (2) Lond. R. Soc. Proc. X, 224; Compt. rend. XLIX, 781; Instit. 1859, 382; Rép. chim. pure II, 87; Chem. Centr. 1860, 161.

suchung (vgl. S. 387 f.) über das Verhalten des Aethylamins und Anilins zu Bromäthylen für entschieden. Er hebt hervor, daſs nach der Annahme von Cloëz bei der Einwirkung des Bromäthylens auf Ammoniak das Molecul des Aethylens sich spalte in Radicale, welche drei Gruppen, der des Formyls, Acetyls und Propionyls angehörten, und daſs diese Radicale, indem sie in *einem* Molecul Ammoniak 1 Aeq. Wasserstoff ersetzten, drei primäre Monamine lieferten. Nach seiner eigenen Ansicht aber bleibe das Molecul Aethylen unverändert und bilde mit *zwei* Moleculen Ammoniak, 2, 4 oder 6 Aeq. Wasserstoff ersetzend, drei derselben Familie angehörende Diamine, ein primäres, ein secundäres und ein tertiäres, wie sich dies in den nachstehenden Formeln ausdrückt : Aus Bromäthylen entstehende Basen.

Formeln von Cloëz :	Formeln von Hofmann :
Formenamin	Aethylendiamin
$C_2H_3N = \left.\begin{matrix} C_2H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	$C_4H_8N_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_4'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$
Acetenamin	Diäthylendiamin
$C_4H_5N = \left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	$C_8H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_4'' \\ C_4H_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$
Propenamin	Triäthylendiamin
$C_6H_7N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	$C_{12}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_4'' \\ C_4H_4'' \\ C_4H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$

Gegenüber dem Einwurf von Cloëz, daſs sich nach Hofmann's Erklärung von der Bildung dieser Basen kein Ammoniaksalz bilden könne, zeigt Letzterer, daſs nach den von ihm für die Entstehung der zweiten und dritten Base gegebenen Gleichungen :

$$2(C_4H_4'', Br_2) + 4NH_3 = (C_4H_4'')_2, H_2, N_2, 2BrH + 2(NH_4Br)$$
$$3(C_4H_4'', Br_2) + 6NH_3 = (C_4H_4'')_3, N_2, 2BrH + 4(NH_4Br)$$

sich allerdings beträchtliche Quantitäten von Bromammonium erzeugen. Aus den bei gewöhnlicher Temperatur in einer alkoholischen Lösung von Ammoniak und Bromäthylen gebildeten Krystallen lassen sich lediglich durch Umkrystallisiren Salze der ersten Base (des Cloëz'schen Formen-

Aus Bromäthylen entstehende Basen.

amins) darstellen, zum Beweis, dafs die Bildung derselben nicht von einer secundären Reaction unter dem Einflufs der Wärme abhängig ist. Auch die von Cloëz erhaltenen analytischen Zahlenresultate sprechen (wie schon im Jahresber. f. 1858, 344 erwähnt) für Hofmann's Ansicht. Bezüglich des wichtigsten Einwurfs von Cloëz, dafs die von ihm für die freie Base, nach ihm C_2H_4NO, gefundene Dampfdichte 1,42 einer Condensation auf 4 Vol. entspreche, zeigt Hofmann, dafs sich diese Zahl auf ein Hydrat beziehe, welches im Dampfzustande 8 Vol. einnehmen müsse, sofern es in der Wärme nach der Gleichung : $C_4H_{10}N_2O_2 = C_4H_8N_2 + 2HO$ in (4 Vol.) wasserfreie Base und (4 Vol.) Wasser gespalten werde. Für die zweiatomige Formel berechnet sich, auf 8 Vol., die Dampfdichte 1,35. In der That fand Hofmann auch als Dampfdichte der wasserfreien Base die Zahl 2,00; sie berechnet sich für die Formel $C_4H_8N_2$, bei einer Condensation auf 4 Vol., zu 2,07, womit also ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der zweiatomigen Formel gegeben ist. (Vgl. S. 30.)

Mit salpetriger Säure zersetzt sich das Aethylendiamin unter Entwickelung von Stickgas; als intermediäres Product entsteht ein krystallisirbarer Körper, als Endproduct Oxalsäure; gleichzeitig bildet sich aber nach der Gleichung : $C_4H_8N_2 + 2NO_3 = C_4H_4O_2 + 4HO + N_4$ das von Wurtz entdeckte Aethylenoxyd als sehr flüchtige brennbare Flüssigkeit. — Auch die zweite Base, das Diäthylendiamin, $C_8H_{10}N_2$, ist nach der von Hofmann ermittelten Dampfdichte (gef. 2,7) ein Diamin. Die Formel verlangt 2,9 für eine Condensation auf 4 Vol. — Dafs diese Basen endlich Producte einer successiven Substitution des Wasserstoffs in 2 Aeq. Ammoniak durch Aethylen sind, ergiebt sich mit Bestimmtheit aus ihrem Verhalten zu Jodäthyl. Aus dem Aethylendiamin erhielt Hofmann durch abwechselnde Einwirkung von Jodäthyl und Silberoxyd zwei äthylirte flüchtige Basen und eine dritte nicht flüchtige, deren Jodüre nachstehende Formeln haben :

Aus Bromäthylen entstehende Basen.

Salz des Aethylendiamins : (C_4H_4'') H_6, N_2, J_2
„ „ Diäthyläthylendiamins : $(C_4H_4'')(C_4H_5)_2H_4$, N_2, J_2
„ „ Teträthyläthylendiamins : $(C_4H_4'')(C_4H_5)_4H_2$, N_2, J_2
„ „ Hexäthyläthylendiamins : $(C_4H_4'')(C_4H_5)_6$ N_2, J_2

Die aus dem letzteren Salz mittelst Silberoxyd dargestellte Base nimmt kein Aethyl mehr auf. Mit Diäthylendiamin entsteht nach demselben Verfahren nur eine flüchtige und aus dieser eine nicht flüchtige Base. Die Jodüre haben die Formeln :

Salz des Diäthylendiamins : $(C_4H_4'')_2$, H_4, N_2, J_2
„ „ Diäthyldiäthylendiamins : $(C_4H_4)_2(C_4H_5)_2$, H_2, N_2, J_2
„ „ Teträthyldiäthylendiamins : $(C_4H_4'')_2(C_4H_5)_4$, N_2, J_2.

Die aus dem letzteren Salz mittelst Silberoxyd abgeschiedene Base nimmt ebenfalls kein Aethyl mehr auf. Jodmethyl verhält sich gegen die Aethylenbasen ganz wie gegen Ammoniak, insofern sich sogleich eine beträchtliche Menge der letzten, durch Krystallisation leicht zu reinigenden Substitutionsproducte erzeugt. Hofmann erhielt so nachstehende methylirte Verbindungen :

Salz des Hexmethyläthylendiamins : $(C_4H_4'')(C_2H_3)_6$, N_2, J_2
„ „ Tetramethyldiäthylendiamins : $(C_4H_4'')_2(C_2H_3)_4$, N_2, J_2.

Alle diese Salze verwandeln sich mit Silberoxyd in leicht lösliche, sehr ätzende Basen, deren meist in Wasser schwer lösliche Platinsalze in Prismen krystallisiren. Die Basen gehören dem Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ an und man kann jetzt drei Gruppen derselben unterscheiden, deren allgemeine Formeln folgende sind :

Diammoniumbasen	Diphosphoniumbasen	Intermediäre Diphosphammoniumbasen
$\left.\begin{matrix}(R''R_6N_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}(R''R_6P_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}(R''R_6PN)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Das früher (1) von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Bromäthylen auf Phenylamin (Anilin) erhaltene Diamin, das Diäthylendiphenyldiamin von der Formel

(1) Jahresber. f. 1858, 352.

Aus Bromäthylen entstehende Basen.

$C_{32}H_{18}N_2 = (C_4H_4'')_2, (C_{12}H_5)_2, N_2$ setzt die Existenz eines *Aethylendiphenyldiamins* $C_{28}H_{16}N_2 = (C_4H_4''), (C_{12}H_5)_2, H_2, N_2$, voraus, in welchem also nur 2 At. Wasserstoff durch 1 Aeq. des zweiatomigen Aethylens ersetzt sind. Man erhält diese Base in der That, wie Hofmann (1) jetzt zeigt, durch Vermischen von Bromäthylen (1 Vol.) mit einem grofsen Ueberschufs (4 Vol.) an Phenylamin. Aus der gebildeten Krystallmasse nimmt Wasser eine grofse Menge bromwasserstoffs. Phenylamin auf, während eine braune harzartige, nach und nach nur unvollkommen krystallinisch werdende Substanz ungelöst bleibt. Diese bildet ein in concentrirter Salzsäure nur schwierig lösliches salzs. Salz, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten wird. Kali oder Ammoniak scheidet aus diesem Salz die freie Base als ein öliges Liquidum ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Sie hat die obige Formel, $C_{28}H_{16}N_2$, wie aus der Analyse des salzs. Salzes, $C_{28}H_{16}N_2, H_2Cl_2$, und des Platindoppelsalzes, $C_{28}H_{16}N_2, H_2Cl_2, 2PtCl_2$, hervorgeht. Ihre Bildung erklärt Hofmann nach der Gleichung:

Phenylamin — Aethylendiphenyldiamin — Bromphenylammonium

$$4\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\Big) + C_4H_4'', Br_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4''\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N, Br\Big)$$

Während das Diäthylendiphenyldiamin schwer löslich in Alkohol ist und bei 157° (nach früherer Angabe bei 148°) schmilzt, ist das Aethylendiphenyldiamin leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 59°. Die letztere Base verwandelt sich endlich, in Alkohol gelöst und mit Bromäthylen auf 100° erwärmt, nach der Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4''\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right) + C_4H_4'', Br_2 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4'')_2\\(C_{12}H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_4''\\(C_{12}H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2, Br_2$$

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 104; Phil. Mag. [4] XIX, 232; Chem. Gaz. 1859, 397; Compt. rend. XLVIII, 1085; Instit. 1859, 198; Rép. chim. pure I, 511; J. pr. Chem. LXXX, 161; Chem. Centr. 1860, 17.

in Diäthylendiphenyldiamin. Behandelt man das Product mit Wasser, so löst sich das Bromäthylendiphenyldiammonium auf, während die erstere, in überschüssigem Bromäthylen gelöste Base durch Salzsäure ausgezogen werden kann. — In dem Aethylendiphenyldiamin lassen sich, als einem secundären Diamin, die beiden noch übrigen Wasserstoffatome auch durch einatomige Radicale ersetzen. Digerirt man die Base einige Stunden bei 100° mit Jodäthyl, so erhält man eine in Prismen krystallisirende, in Wasser schwierig, in Alkohol leichter lösliche Jodverbindung von der Formel : Aus Bromäthylen entstehende Basen.

$$C_{36}H_{26}N_2J_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_4'' \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2,\ J_2.$$

Durch Kali wird daraus die Base $C_{36}H_{24}N_2$ als krystallinischer, bei 70° schmelzender Körper abgeschieden, der in vielen Beziehungen der vorhergehenden Base ähnlich ist. Das in Nadeln krystallisirende Platinsalz hat die Formel $C_{36}H_{26}N_2,\ Cl_2,\ 2\,PtCl_2$.

Auf Aethylamin wirkt Bromäthylen schon in der Kälte ein, unter Bildung von Producten, welche je nach den Verhältnissen beider und auch nach der Temperatur verschieden sind. Es sind darunter stets zwei Bromverbindungen, welche den obigen Phenylverbindungen entsprechen, nämlich Brom-Aethylendiäthyldiammonium, $C_{12}H_{18}N_2Br_2$ und Brom-Diäthylendiäthyldiammonium, $C_{16}H_{22}N_2Br_2$. Durch Destillation mit wasserfreiem Baryt läſst sich aus ersterer Bromverbindung die Base als ölige, stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit abscheiden; sie erstarrt, der Stearinsäure ähnlich, zu einer brüchigen Masse und hat als das Oxyd des zweiatomigen Aethylendiäthylammoniums die Formel $C_{12}H_{18}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_4'' \\ (C_4H_5)_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2,\ O_2$. Die zweite, auch durch Einwirkung von Bromäthylen auf Aethylendiäthyldiammoniumoxyd, $C_{12}H_{18}N_2O_2$, entstehende Base ist liquid

und siedet bei 185°; sie wird leicht aus der Bromverbindung abgeschieden, welche letztere ihrer Löslichkeit halber von dem Salz der ersten Base gut zu trennen ist. Für die Base $C_{12}H_{18}N_2O_2$ fand Hofmann nach dem Verfahren von Gay-Lussac die Dampfdichte 2,26; berechnet ist sie für eine Condensation auf 4 Vol. = 4,62; obige Formel entspricht demnach einer Condensation auf 8 Vol.

Ninaphtylamin. Ch. Wood (1) hat unter Hofmann's Leitung den kupferrothen Körper genauer untersucht, welcher von Zinin (2) und auch von Laurent (3) als Zersetzungsproduct von Dinitronaphtalin durch Schwefelwasserstoff neben Seminaphtalidam, $C_{10}H_5N$, beobachtet worden ist. Das in schwach alkoholischem Ammoniak gelöste Dinitronaphtalin bedarf einer mehrstündigen Behandlung mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zur Reduction, wobei der gröſsere Theil des Alkohols abdestillirt. Erhitzt man den Rückstand, mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert, zum Sieden und filtrirt, so erhält man beim Erkalten ein gelbbraunes Salz, aus welchem, nachdem es durch wiederholte Krystallisation aus Wasser gereinigt ist, durch Ammoniak eine dunkel-carminrothe Base, das *Ninaphtylamin*, abgeschieden wird. Dieselbe ist nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol rein und bildet ein flockiges Aggregat verfilzter nadelförmiger Krystalle, die sich bei 100° theilweise zersetzen. Sie ist schwer löslich in siedendem Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse der im leeren Raum über Schwefelsäure getrockneten Base ergab die Formel $C_{20}H_8N_2O_2$.

(1) Lond. R. Soc. Proc. IX, 616; Phil. Mag. [4] XVIII, 68; Chem. Gaz. 1859, 218; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 96; J. pr. Chem. LXXX, 165; Chem. Centr. 1859, 886; Rép. chim. pure I, 515; mit den Einzelnheiten der Analysen Chem. Soc. Qu. J. XII, 154. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLIV, 283; LII, 361; Berzelius' Jahresber. XXIII, 545; XXV, 540. — (3) Compt. rend. XXXI, 558.

Ninaphtylamin.

Das schwefels. Salz, $2(C_{20}H_8N_2O_2), S_2H_2O_8$, bildet weifse Schuppen, welche sich beim Umkrystallisiren aus Wasser leicht unter Abscheidung der Base zersetzen. Das salzs. Salz, $C_{20}H_8N_2O_2, HCl$, bildet sich ähnlich verhaltende nadelförmige Krystalle; das Platindoppelsalz, $C_{20}H_8N_2O_2, HCl, PtCl_2$, krystallisirt in ziemlich löslichen gelblichbraunen Nadeln. Die einfachste Erklärung für die Zusammensetzung und Bildung dieser Base bietet sich in der Annahme, dafs sie Naphtylamin ist, in welchem Wasserstoff durch Stickoxyd, NO_2, ersetzt ist :

Naphtylamin $C_{20}H_9N = \left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N$ — Ninaphtylamin $C_{20}H_8N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_6(NO_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Ihre Bildung entspricht dann der Gleichung :

$$\underset{\text{Dinitronaphtalin}}{C_{20}H_6(NO_4)_2} + 8HS = \underset{\text{Ninaphtylamin}}{C_{20}H_6(NO_2)N} + 6HO + 8S.$$

Ihrer Constitution nach am nächsten stehen dem Ninaphtylamin die von Church und Perkin (1) durch Einwirkung von Wasserstoff auf Dinitrobenzol und Dinitronaphtalin, oder von salpetriger Säure auf Phenylamin und Naphtylamin erhaltenen Körper, das Nitrosophenylin $C_{12}H_6(NO_2)N$ und das Nitrosonaphtylin, $C_{20}H_8(NO_2)N$; letzteres hat sogar dieselbe Zusammensetzung wie das Ninaphtylamin. Beide sind aber sicher nicht identisch und es ist wahrscheinlich, dafs Nitrosophenylin und Nitrosonaphtylin als indifferente Farbstoffe ein höheres Atomgewicht haben. Die dem Ninaphtylamin entsprechende Base der Phenylgruppe, $C_{12}H_4(NO_2), H_2, N$, ist noch unbekannt.

Nicotin.

A. Debize (2) empfiehlt zur Darstellung des Nicotins über den mit gepulvertem Kalk gemengten und in einem Cylinder befindlichen Tabak den Dampf von siedendem Wasser zu leiten, wo sich die Base verflüchtige und mit dem Dampf condensirt werden könne. Zur Erschöpfung

(1) Jahresber. f. 1856, 607. — (2) Rép. chim. appliquée I, 170.

Nicotin. von 1 Kilogrm. Tabak seien 4 Kilogrm. Wasser erforderlich.

Eine Auflösung von Alloxan färbt sich, nach Schwarzenbach (1), mit einigen Tropfen Coniin oder Nicotin versetzt, nach einigen Augenblicken intensiv purpurroth und gleichzeitig bilden sich mikroscopische Krystalle, die durch Waschen mit wenig Wasser weifs erhalten werden können. Diese Krystalle lösen sich in kalter Kalilauge mit prächtig purpurblauer Farbe und unter Entwickelung des Geruchs der flüchtigen Base auf. Die mit Coniin entstehenden Krystalle erscheinen unter dem Mikroscop als kugelförmige Aggregate von Nadeln, welche dem harns. Ammoniak ähnlich sind; die Krystalle mit Nicotin sind der Harnsäure ähnliche rhombische Tafeln, etwas leichter löslich als die Coniinverbindung. Mit Anilin und Alloxan entsteht nur eine braune Färbung, dann Bildung von Krystallen in Würfeln und vierseitigen Prismen, welche sich in Kali mit Carminfarbe lösen. Schwarzenbach hält die so entstehenden krystallinischen Verbindungen für purpurs. Salze; auch die von den Krystallen abfiltrirte purpurrothe Flüssigkeit enthalte ihren Reactionen nach eine purpurs. Verbindung.

Chinin. Nach einigen Versuchen von R. Kiessling (2) enthält das durch Ammoniak aus schwefels. Salz gefällte und bei 100° getrocknete Chinin 3 At. Wasser und ist $C_{20}H_{12}NO_2 + 3HO$; dieser Wassergehalt beträgt 14,29 pC. Das bei 100° getrocknete Chinin erleidet beim Erhitzen auf 200° nur einen Gewichtsverlust von 2 pC. Den Schmelzpunkt des Chinins giebt Kiessling annähernd zu 196° an.

Zweifach-schwefels. Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2(SO_3, HO)$, krystallisirt nach H. Hahn (3) rhombisch, in der tafelförmigen Combination $0P . \infty P . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$, mit dem

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 170. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 338. — (3) Arch. Pharm. [2] XCIX, 148.

Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,31290 : 1 : 1,29387 und den Neigungen ∞P : ∞P = 145°5′ u. 34°55′, P̆∞ : P̆∞ an der Hauptaxe = 75°24′; die Krystalle sind leicht spaltbar parallel ∞P̄∞. Chinin.

V. Schwarzenbach (1) hat das schon im Jahresbericht für 1857, 602 besprochene Verhalten einiger organischen Basen gegen Kaliumplatincyanür näher untersucht. Eine Auflösung von schwefels. Chinin giebt mit Kaliumplatincyanür einen weifsen Niederschlag, der beim Stehen theils in büschelförmig-gruppirten Tafeln, theils in warzenförmigen Anhäufungen von kurzen Prismen oder breiten Nadeln krystallisirt; ein anderer Theil des Niederschlags ist amorph, harzartig. Die tafelförmigen Krystalle sind in kochendem Wasser löslich und daraus wieder in derselben Form krystallisirbar; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{12}NO_2$, HCy + PtCy + 2 HO. Die büschelförmigen Prismen oder Nadeln sind aus kochendem Weingeist krystallisirbar und haben, wie auch die amorphe, in Weingeist sehr schwer lösliche Verbindung, die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$, HCy + PtCy + HO. Aus einer Lösung von Chinin in Essigsäure (2) wird durch Kaliumplatincyanür ebenfalls eine weifse, amorphe, nach und nach krystallinisch werdende Verbindung gefällt, deren 16,46 pC. betragender Platingehalt der Formel 3 $C_{20}H_{12}NO_2$, HCy, PtCy entsprach. — Eine Lösung von Morphin in Essigsäure erstarrt auf Zusatz von Kaliumplatincyanür in kurzer Zeit zu einem käsigen Magma, welches aus glänzenden Kugeln und trichterförmig vertieften Scheiben besteht und unter dem Mikroscop als Aggregat feiner Nadeln erscheint. Der Platingehalt dieser Verbindung (22,6 pC.) entsprach der Formel $C_{34}H_{19}NO_6$, HCy + PtCy. — Die wässerige Lö-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 518; Chem. Centr. 1860, 304. — (2) Das aus saurer Lösung krystallisirende essigs. Chinin ist nach Schwarzenbach neutral und enthält auf 1 Aeq. Chinin 1 Aeq. Essigsäure und 3 At. Wasser.

sung von salpeters. Strychnin giebt mit Kaliumplatincyanür einen weißen Niederschlag, der in dem Falle gelb ist, wenn die Base beim Auflösen in Salpetersäure eine gelbe Färbung angenommen hat. Unter dem Mikroscop erscheint die Verbindung als sägeförmige Combination langer Tafeln; getrocknet bildet sie weiße cholesterinähnliche Blättchen. Der 19,48 pC. betragende Platingehalt entsprach der Formel $C_{44}H_{22}N_2O_4$, HCy + PtCy + 2 HO. Die Verbindung krystallisirt aus Weingeist in büschelförmig vereinigten Nadeln, ähnlich dem salpeters. Strychnin. — In allen diesen Platincyanverbindungen, die mit freier Base sich indessen nicht bilden, zeigen die Basen noch die ihnen eigenthümlichen characteristischen Reactionen.

Chinoïdin. W. Delffs (1) fand bei Untersuchung eines in Aether grofsentheils löslichen Chinoïdins, dafs dessen mit Thierkohle entfärbtes saures schwefels. Salz nach Entfernung eines harzartigen Körpers durch Fällung der Base mit überschüssigem concentrirtem Ammoniak in nadelförmigen Krystallen, ähnlich dem gewöhnlichen schwefels. Chinin, anschofs, auch gegen Chlorwasser und Ammoniak sich wie dieses verhielt. Dagegen krystallisirte die freie Base leicht aus Alkohol in wasserhellen, schief rhombischen Prismen, und auch das salzs. Salz bildete grofse wasserhelle Krystalle. Delffs hält die Base hiernach für das *Chinidin* Pasteur's, das seinerseits mit dem Cinchotin von Hlasiwetz (2) und dem β Chinin von van Heijningen (3) identisch ist. Dagegen besafs die Base nicht die von de Vrij (4) als characteristisch für das Chinidin angegebene Eigenschaft, sich (als jodwasserstoffs. Salz ?) aus der kochenden wässerigen Lösung in feinen Krystallen abzusetzen.

Ein als „*Quinio*" bezeichneter, gelber harzähnlicher Körper ist nach Versuchen von J. B. Batka (5) ein rei-

(1) N. Jahrb. Pharm. XI, 321; Chem. Centr. 1859, 751. — (2) Jahresber. f. 1850, 420. — (3) Jahresber. f. 1849, 371. — (4) Jahresber. f. 1857, 403. — (5) Chem. Centr. 1859, 913; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 277.

neres Chinoïdin, welches aus den frischen Rinden der Chinabäume Bolivia's durch Ausziehen mit Kalk und Alkohol dargestellt wird. Dasselbe liefert durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von krystallisirtem schwefels. Chinin.

T. G. Wormley (1) beschreibt das Verhalten einer Lösung von Strychnin in Essigsäure gegen Alkalien, Jodkalium, Schwefelcyankalium, Gerbsäure, Platinchlorid, Goldchlorid, neutrales und saures chroms. Kali, Pikrinsäure, Jod, Brom, und saures chroms. Kali bei Gegenwart von Schwefelsäure bei verschiedenen Graden der Verdünnung. Er findet aufserdem, dafs die Färbung mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure durch die Anwesenheit von Morphin in der Art beeinträchtigt werde, dafs sie bei 1 Th. Strychnin auf 3 Th. Morphin nicht mehr bemerkbar sei. Strychnin.

C. Stahlschmidt (2) hat mit Strychnin und Brucin, ähnlich wie früher (3) mit Cinchonin und Chinidin, Untersuchungen angestellt, um nachzuweisen, wie viele Atome Wasserstoff in diesen Basen durch Methyl vertretbar seien. Die verwandten Versuche von How mit Jodäthyl und Strychnin (4), von Gunning (5) mit Jodäthyl und Brucin scheint Stahlschmidt nicht zu kennen, da er derselben nicht erwähnt. — Fein gepulvertes Strychnin liefert mit Jodmethyl in geringem Ueberschufs in Berührung unter lebhafter Einwirkung eine harte Masse, aus welcher nach dem Abdestilliren des Jodmethylüberschusses kochendes Wasser jodwasserstoffs. Methylstrychnin, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$, HJ, aufnimmt. Das Salz krystallisirt sogleich rein in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in 212 Th. Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser lösen. Mit löslichen Silbersalzen bildet es Jod-

(1) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 216. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 513; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 196 u. 216; Rép. chim. pure II, 135. — (3) Jahresber. f. 1854, 509. — (4) Jahresber. f. 1854, 516. — (5) Jahresber. f. 1856, 546.

Strychnin. silber und das entsprechende Methylstrychninsalz. Auch beim Erhitzen von Strychnin mit einem Ueberschufs von Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre entsteht nur die obige Jodverbindung. Mit Silberoxyd behandelt liefert diese eine anfangs farblose Flüssigkeit, die aber bald violett, purpurroth, dunkel-weinroth und beim Abdampfen dunkel-olivengrün wird, indem ein schwarzer harzartiger, nur schwierig krystallisirbarer Körper sich abscheidet. Leichter erhält man die freie Base im reinen krystallisirten Zustande durch Zersetzung von schwefels. Methylstrychnin (aus der Jodverbindung mit schwefels. Silberoxyd dargestellt) mittelst Barytwasser. Die eingetrocknete Masse liefert mit kochendem Wasser eine sich schwach violett, dann olivengrün färbende Lösung, welche aber beim Erkalten $^1/_4$ bis $^1/_2$ Zoll lange gelb gefärbte, an der Luft wie über Schwefelsäure unveränderliche Krystalle absetzt. Stahlschmidt hält diese Krystalle (1) für wasserhaltiges Methylstrychnin, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4, HO + 8HO$; sie verlieren bei 130 bis 140° 16,3 bis 17,1 pC. Wasser. Er berechnet hieraus, wie aus den im Kohlenstoffgehalt indessen um mehr als 2 pC. abweichenden Analysen, für die wasserfreie Base die Formel $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$. Das Methylstrychninhydrat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether. Die Lösung giebt mit Kupfer-, Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Thonerdesalzen Niederschläge, Thonerdehydrat löst sich aber nicht im Ueberschufs der Base. Mit Bleihyperoxyd oder chroms. Kali und Schwefelsäure bildet sich eine braune, in Wasser mit

(1) Nach Rammelsberg (Pogg. Ann. CIX, 378) sind die Krystalle des Methylstrychninhydrats rhombische Combinationen $\infty P \,.\, \breve{P}\infty \,.\, \frac{P}{2}$ mit den Neigungen $\infty P : \infty P = 71°10'$ u. $108°50'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 94°26'$, $\frac{P}{2} : \infty P = 147°50'$, $\frac{P}{2} : \breve{P}\infty = 136°30'$.

rother Farbe lösliche Masse; die Färbung verschwindet aber nach 24 Stunden und beim Erwärmen sogleich. Mit Chlor verändert die Lösung der Base ihre Farbe nicht; mit chlors. Kali und Schwefelsäure entsteht nach Zusatz von Wasser eine blutrothe Färbung, wie mit chroms. Kali. Concentrirte Salpetersäure bildet unter Entwickelung von Stickoxyd und wahrscheinlich salpetrigs. Methyl eine gelbrothe Lösung, aus der durch Wasser weifse Flocken gefällt werden. Das Methylstrychnin schmeckt weder bitter, noch ist es giftig. Ein Kaninchen wurde durch 11 Gran der Base nicht afficirt. Das bromwasserstoffs. Salz, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$, HBr, bildet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzs. Methylstrychnin und Bromkalium als ein aus feinen Nadeln bestehender, leicht aus Wasser umkrystallisirbarer Niederschlag. Das salzs. Salz, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$, HCl + 4HO, bildet sich beim Sättigen der Base mit der Säure oder durch Zersetzung des schwefels. Salzes mit Chlorbaryum. Es krystallisirt in $^1/_2$ Zoll langen Prismen. Das in Aether unauflösliche Platindoppelsalz, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$, HCl, $PtCl_2$, ist ein hellgelber Niederschlag; das Golddoppelsalz, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$, HCl, $AuCl_3$, krystallisirt aus heifsem Wasser in orangefarbenen Nadeln. Eine Verbindung von salzs. Methylstrychnin mit Quecksilberchlorid, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$, HCl + 5HgCl, bildet sich beim Vermischen beider als weifser, aus heifsem Wasser in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirender Niederschlag. Das salpeters. Methylstrychnin, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$, HO, NO_5, erhält man am besten durch Zerlegung der Jodverbindung mit salpeters. Silber. Es bildet in kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche verfilzte Nadeln. Zersetzt man eine Lösung des jodwasserstoffs. Salzes genau mit salpetrigs. Silberoxyd, so liefert das Filtrat beim Eindampfen eine strahlige, in Wasser und Alkohol lösliche Krystallmasse, welche durch Säuren unter Entwickelung von salpetriger Säure zerlegt wird. Neutrales schwefels. Methylstrychnin, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$, HO, SO_3 + 5HO, ist Strychnin.

in Wasser leicht löslich und nur schwierig in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirbar. Ein schwerer lösliches saures Salz, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$, 2 (HO, SO_3) + 2 HO, krystallisirt in säulenförmigen Gruppirungen einzelner Blättchen. Mit Ferrocyankalium entsteht in der auch mit Salzsäure angesäuerten Lösung von salzs. Methylstrychnin ein gelblich-weifser Niederschlag, der bei 110° getrocknet 6,2 pC. Eisen enthält. Mit Ferridcyankalium bildet sich ein weifser, aus heifsem Wasser in Prismen krystallisirbarer Niederschlag. Die Lösungen beider verhalten sich gegen Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalze den Kaliumverbindungen ähnlich. Phosphors. Methylstrychnin, $C_{42}H_{21}(C_2H_3)N_2O_4$, HO, PO_5 + 2HO + 4HO, bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallmasse. Neutrales chroms. Kali giebt in der Lösung des salzs. Salzes einen rothbraunen Niederschlag.

Brucin. Das Brucin verhält sich zu Jodmethyl ähnlich wie das Strychnin. Unter Wärmeentwickelung verwandelt sich die Base in jodwasserstoffs. Methylbrucin, das aus kochendem Wasser in glänzenden Blättchen von der Formel $C_{46}H_{25}(C_2H_3)N_2O_8$, HJ + 16 HO krystallisirt. Es verändert sich nicht weiter bei nochmaliger Behandlung mit Jodmethyl. Durch Zerlegung dieses Salzes mit frisch gefälltem Silberoxyd (oder des schwefels. Methylbrucins mit Barytwasser) erhält man eine Lösung der freien Base, welche anfangs farblos ist, nach kurzer Zeit violett und beim Verdampfen dunkelroth wird, indem unter Zersetzung und Kohlensäurebildung, ähnlich wie beim Methylstrychnin, ein dunkelgefärbter, nicht krystallisirbarer Syrup entsteht, der eine vom Methylbrucin verschiedene Base zu enthalten scheint. Bromwasserstoffs. Methylbrucin, $C_{46}H_{25}(C_2H_3)N_2O_8$, HBr + 5 HO, bildet sich beim Vermischen des salzs. Salzes mit Bromkalium als krystallinischer Niederschlag, der sich leicht in Alkohol und Wasser löst und aus letzterem in kleinen glänzenden Prismen krystallisirt. Bei 130° verliert das Salz sein Krystallwasser. Chlorwasserstoffs.

Methylbrucin, $C_{46}H_{25}(C_2H_3)N_2O_8$, HCl + 10HO, durch Neutralisiren der freien Base mit Salzsäure erhalten, bildet kleine glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Das Platindoppelsalz, $C_{46}H_{25}(C_2H_3)N_2O_8$, HCl, $PtCl_2$, ist ein gelber Niederschlag, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser und aus diesem in Nadeln krystallisirend. Das Golddoppelsalz, $C_{46}H_{25}(C_2H_3)N_2O_8$, HCl, $AuCl_3$, ist ein orangegelber, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt in der Lösung des salzs. Salzes eine weiſse käsige Fällung. Neutrales schwefels. Methylbrucin, $C_{46}H_{25}(C_2H_3)N_2O_8$, HO, SO_3 + 8HO, durch Zersetzung des jodwasserstoffs. Salzes mit schwefels. Silberoxyd erhalten, bildet eine strahlige Krystallmasse und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ein saures Salz, $C_{46}H_{25}(C_2H_3)N_2O_8$, 2(HO, SO_3) + 4HO, aus dem vorigen durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erhalten, bildet undeutliche und etwas weniger leicht in Alkohol und Wasser lösliche Krystalle. Auch das Methylbrucin wirkt, als schwefels. Salz zu 10 Gran einem Kaninchen gegeben, nicht giftig. Brucin.

L. Henry (1) hat, wie schon im Jahresbericht für 1858, 375 erwähnt, das Berberin und eine ziemlich groſse Zahl seiner Salze einer nochmaligen Analyse unterworfen. Er findet für die bei 120° getrocknete freie Base durch Verbrennung im Sauerstoffstrom die Formel $C_{42}H_{19}NO_{10}$. Das in heiſsem Wasser und Alkohol leicht lösliche bromwasserstoffs. Salz ist $C_{42}H_{19}NO_{10}$, HBr; das jodwasserstoffs. Salz, $C_{42}H_{19}NO_{10}$, HJ, krystallisirt in kleinen röthlich-gelben Nadeln, welche 2130 Th. kaltes Wasser zur Lösung erfordern; es ist löslicher in heiſsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Das ferrocyanwasserstoffs. Salz, 2($C_{42}H_{19}NO_{10}$, HCy) + FeCy, bildet einen grünlich-braunen, in 1250 Th. Berberin.

(1) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [2] VII, Nr. 8; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXV, 132.

Berberin. Wasser löslichen krystallinischen Niederschlag, der bei 100° Blausäure entwickelt. Das nach dem Trocknen apfelgrüne, sonst dem vorhergehenden sehr ähnliche ferridcyanwasserstoffs. Salz ist $3(C_{42}H_{19}NO_{10}, HCy) + Fe_2Cy_3$. Das Golddoppelsalz, $C_{42}H_{19}NO_{10}, HCl + AuCl_3$, fällt aus sehr verdünnten Lösungen als braunes krystallinisches, im Lichte zersetzbares Pulver nieder. Pikrins. Berberin, $C_{42}H_{19}NO_{10}, HO, C_{12}H_2(NO_4)_3O$, durch heifse Fällung erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet goldglänzende, dem Chloranil ähnliche Schuppen, welche sich nur wenig in siedendem Alkohol lösen. Saures bernsteins. Berberin, $C_{42}H_{19}NO_{10}$, $C_8H_6O_8$, krystallisirt in bräunlichen, in heifsem Wasser und in Alkohol löslichen Nadeln. Das saure weins. Salz, $C_{42}H_{19}NO_{10}, C_8H_6O_{12} + HO$ bildet lange zeisiggelbe Nadeln, welche sich in 130 Th. Wasser und in eben so viel Alkohol lösen. Das saure oxals. Salz, $C_{42}H_{19}NO_{10}, C_4H_2O_8$, krystallisirt in nadelkopfgrofsen bräunlichen Warzen, welche aus concentrisch gruppirten Nadeln zusammengefügt sind. Blaus. Berberin, $C_{42}H_{19}NO_{10}, HCy$, durch Fällung des salzs. Salzes mit Cyankalium als schmuzig-gelber Niederschlag erhalten, bildet aus Alkohol krystallisirt bräunlichgelbe rhomboïdale Schüppchen; es ist wenig löslich in Wasser, löslicher in Alkohol, im feuchten Zustande unter Entwickelung von Blausäure zersetzbar; mit Salzsäure in Berührung bildet es, ebenfalls unter Freiwerden von Blausäure, das salzs. Salz; mit concentrirter Salpetersäure verwandelt es sich in einen dunkelrothen, aus Wasser wie aus Alkohol in mikroscopischen Nadeln krystallisirbaren Körper, aus dessen einmaliger Analyse Henry auf die Formel $C_{42}H_{18}(NO_4)NO_{10}, HCy$, schliefst. Schwefelblaus. Berberin, $C_{42}H_{19}NO_{10}, HCyS_2$, erhält man durch doppelte Zersetzung als grünlich-gelben Niederschlag, welcher aus Wasser oder Alkohol in zeisig-gelben oder bräunlich-gelben Nadeln krystallisirt; das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur in 4500 Th. Wasser und in 470 Th. Alkohol löslich. Das salzs. Berberin bildet mit vielen Chlormetallen

Berberin.

(Chlormagnesium, Chlormangan, Chlorzink, Chlorcadmium, Chloruran u. s. w.) in Nadeln krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche, meist gelbe Doppelsalze; für das Platindoppelsalz berechnet Henry die Formel $C_{42}H_{19}NO_{10}, HCl, PtCl_2$, obwohl (statt 17,27 pC.) 17,6 bis 17,9 pC. Platin gefunden wurden. Das salpeters. Salz hat die Formel $C_{42}H_{19}NO_{10}, NHO_6$. — Durch Behandlung von Berberin mit wässerigem Chlor liefs sich kein bestimmtes Substitutionsproduct darstellen. 1 Aeq. Berberin mit 2 Aeq. Brom in wässeriger Lösung zusammengebracht gab eine rothe Flüssigkeit, aus der sich bromwasserstoffs. Berberin abschied; aus der Mutterlauge wurde durch Ammoniak ein schwarzer harzartiger Körper gefällt. Durch Behandlung von Berberin mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung im Wasserbade entsteht eine in kaltem Wasser wenig lösliche, aus heifsem Wasser in strahligen Nadeln krystallisirende Verbindung, für welche Henry, seiner Analyse zufolge, die Formel $C_{42}H_{18}(C_4H_5)NO_{10}, HJ$, aufstellt. Mit Jodamyl wurde nur jodwasserstoffs. Berberin erhalten. Erhitzt man eine concentrirte Lösung von salzs. Berberin mit 10 bis 15 Th. concentrirter, nach und nach zugefügter Salpetersäure, so scheiden sich aus der rothen Flüssigkeit Nadeln von salpeters. Berberin ab; bei längerem Kochen lösen sich dieselben wieder unter Entwickelung rother Dämpfe; die Flüssigkeit enthält dann neben Oxalsäure einen in warzigen Krystallen anschiefsenden und einen harzartigen, durch Wasser fällbaren Körper, welche beide nicht näher untersucht wurden. Auch durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf eine Lösung von salzs. Berberin in Alkohol und Salzsäure gelang es nicht, aus dem Berberin eine dem Harmin analoge wasserstoffärmere Base darzustellen. — In einem der Academie der Wissenschaften zu Brüssel über Henry's Untersuchung erstatteten Bericht (1) spricht

(1) Instit. 1859, 402.

Stas, gestützt darauf, dafs Henry's Analysen der freien Base und mehrerer Salze 0,4 bis 0,5 pC. Kohlenstoff mehr ergaben, als die von ihm berechnete Formel verlangt, die Vermuthung aus, das Berberin habe die Formel $C_{44}H_{19}NO_{10}$, was durch erneute Analysen des leicht rein zu erhaltenden salzs. und sauren weins. Salzes festzustellen sei.

Solanin. Nach Versuchen von Zwenger und Kind (1) ist das Solanin ein Glucosid. Kocht man es einige Zeit mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so trübt sich die Flüssigkeit, unter Ausscheidung von Krystallen oder auch eines mit Wasser krystallinisch werdenden Harzes. Dieser Niederschlag ist das Salz einer neuen, *Solanidin* genannten Base, deren Salze in Wasser und in überschüssiger Säure nur wenig löslich sind und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden können. Aus ihrer weingeistigen Lösung fällt Ammoniak die Base als gelatinösen Niederschlag, der kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich und daraus krystallisirbar ist. Sie reagirt stark alkalisch, schmeckt bitter, neutralisirt die Säuren vollständig, giebt mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz und ist sublimirbar. Mit überschüssiger Schwefelsäure in Berührung ertheilt sie dieser, wie auch das Solanin selbst, eine intensiv rothe Färbung. Das zweite Spaltungsproduct des Solanins ist Traubenzucker, der sich aus der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit mit allen seinen Eigenschaften darstellen läfst.

O. Gmelin (2) beobachtete schon 1858, dafs das Solanin aus Kartoffelkeimen keine Pflanzenbase sei und wie ein Glucosid sich beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Zucker und einen krystallinischen Kör-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 244; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 481; Rép. chim. pure I, 353. — (2) Ann. Ch. Pharm. CX, 167; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 567; Chem. Gaz. 1859, 385; Rép. chim. pure I, 437.

Solanin.

per spalte. Er hält dasselbe für stickstofffrei, obwohl es mit phosphors. Molydänsäure einen starken Niederschlag giebt; bei 11 Verbrennungen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas wurden 61,78 bis 62,84 pC. Kohlenstoff und 8,63 bis 8,84 pC. Wasserstoff erhalten. Die Bestimmung des durch Kochen mit Schwefelsäure entstehenden Traubenzuckers mittelst alkalischer Kupferlösung ergab in drei Versuchen 65,4; 65,1 und 65,3 pC. Das aus der sauren Lösung durch Ammoniak gefällte Solanidin ist unmittelbar nach der Fällung nur unvollständig löslich in Alkohol, leicht löslich aber nach dem Trocknen an der Luft. Es bildet farblose, undeutlich krystallinische Krusten, welche im Kohlensäurestrom unter schwacher Bräunung sich verflüchtigen. Der über Schwefelsäure getrocknete Körper enthält nach Gmelin's Analysen 82,04 bis 81,96 pC. Kohlenstoff und 10,84 bis 10,58 pC. Wasserstoff. Versetzt man die alkoholische Lösung des Solanidins mit Salzsäure und dann mit Wasser, so fällt eine aus Alkohol in deutlich ausgebildeten Nadeln krystallisirbare Verbindung mit Salzsäure nieder, welche sich auch beim Auflösen von rohem Solanin in Salzsäure erzeugt; die Analyse dieser Verbindung ergab 73,78 bis 73,86 pC. Kohlenstoff, 10,14 bis 10,22 pC. Wasserstoff und 8,31 bis 8,70 Chlor; ihre alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid einen reichlichen, in Alkohol äufserst leicht löslichen Niederschlag. Das Solanin selbst liefert, auch bei wochenlangem Erhitzen mit Jodäthyl auf 112⁰, kein Aethylsolanin, wie Moitessier (1) angiebt; es bleibt dabei unverändert. Gmelin berechnet für das Solanin und Solanidin die nachstehenden Formeln, welche er indessen selbst noch nicht als die definitiv anzunehmenden betrachten will :

Solanin	$C_{88}H_{72}O_{30}$.
Solanidin	$C_{52}H_{42}O_{4}$ (lufttrocken).
"	$C_{52}H_{40}O_{2}$ (bei 100⁰).
Salzs. Solanidin	$C_{52}H_{42}O_{4}$ + HCl.

(1) Jahresber. f. 1856, 547.

Solanin.

Die Gleichung für die Spaltung des Solanins in Solanidin und Zucker : $C_{88}H_{72}O_{30} + 6HO + 4O = C_{52}H_{42}O_4 + 3C_{12}H_{12}O_{12}$ wird dadurch sehr unwahrscheinlich, dafs die Aufnahmevon freiem Sauerstoff vorausgesetzt wird. — Bei Versuchen zur Darstellung von Solanin aus den grünen Beeren von *Solanum dulcamara* und *nigrum* erhielt Gmelin undeutlich-krystallinische Körper, welche nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Kupferoxyd reducirten, aber dabei weit weniger Traubenzucker ergaben, als das reine Solanin aus Kartoffelkeimen. Auch das Smilacin gehört nach Gmelin zu den Glucosiden.

W. Delffs (1) macht darauf aufmerksam, dafs aus den von Gmelin erhaltenen analytischen Resultaten sich für das Solanin die Formel $C_{40}H_{32}O_{14}$, für das Solanidin die Formel $C_{28}H_{20}O_2$ berechnen lasse, wonach dann die Spaltung des ersteren durch Säuren : $C_{40}H_{32}O_{14} = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{28}H_{20}O_2$ sei. Bestätigte sich diese Formel des Solanins, so würde es in die nachstehende, von Delffs aufgestellte homologe Reihe der Glucoside gehören :

Aesculin	$C_{22}H_{14}O_{14}$
Arbutin	$C_{24}H_{16}O_{14}$
Salicin	$C_{26}H_{18}O_{14}$
Senegin	$C_{28}H_{20}O_{14}$
Solanin	$C_{40}H_{32}O_{14}$
Smilacin	$C_{42}H_{34}O_{14}$ (?).

Base in der Anthemis arvensis.

Nach einer Angabe von Pattone (2), welche indefs sehr der Bestätigung bedarf, enthält die gemeine Kamille (*Anthemis arvensis*) eine krystallisirbare Base, das *Anthemin*, welche aus dem in Alkohol unlöslichen Theil des Extracts der Pflanze durch Behandeln mit siedendem Wasser und Fällen mit Ammoniak erhalten werden soll. In der alkoholischen Lösung des Extracts soll eine neue krystallisirbare Säure enthalten sein.

(1) N. Jahrb. Pharm. XI, 356; Chem. Centr. 1859, 800. — (2) J. pharm. [3] XXXV, 198; Rép. chim. appliquée I, 285.

Löslichkeit org. Basen in Chloroform.

A. Schlimpert (1) hat Angaben über die Löslichkeit verschiedener organischer Basen und ihrer Salze in Chloroform veröffentlicht; die von ihm erhaltenen Zahlen weichen indessen zum Theil sehr bedeutend von den von Mich. Pettenkofer (2) mitgetheilten ab. Nach Schlimpert lösen 100 Th. Chloroform :

Morphin, rein	1,66	Th.	Veratrin	11,6	Th.
„ essigs.	1,66	„	Atropin	33,0	„
Chinin, rein	15,0	„	Strychnin, rein	14,1	„
„ schwefels.	0	„	„ salpeters.	6,6	„
„ salzs.	11,1	„	Caffeïn	11,0	„
Cinchonin, rein	2,5	„	Digitalin	1,25	„
„ schwefels.	3,0	„	Brucin	14,0	„
Chinidin (?)	25,3	„	Aconitin	22,0 *)	„

*) Vom Santonin giebt Schlimpert an, dafs sich von dem reinen Präparat 23 Th. in 100 Th. Chloroform lösen, 33,3 Th. aber, wenn dasselbe durch Sonnenlicht gelb geworden sei; die anfangs gelbe Lösung werde aber mit der Zeit farblos; beim Verdunsten des Chloroforms in niederer Temperatur krystallisire das Santonin in farblosen, in der Wärme aus der gelben Lösung in gelben Krystallen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Die Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen waren auch im Jahre 1859 der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen. Was bis dahin von solchen Verbindungen und von den sich anschliefsenden des Phosphors mit den Alkoholradicalen bekannt war, hat R. Nagel (3) übersichtlich darzustellen und zugleich kritisch zu beleuchten versucht. In seiner Abhandlung, auf welche wir der Natur der Sache nach verweisen müssen, erörtert er zuerst das bezüglich der Verbindungen der Elemente der Phosphorgruppe (Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth) mit den Alkoholradicalen Bekanntgewordene und kommt zu dem Schlusse, diese Verbindungen seien als wirkliche organische Radicale zu betrachten und die Atomlagerung in ihnen

(1) Arch. Pharm. [2] C, 151. — (2) Jahresber. f. 1858, 363. — (3) J. pr. Chem. LXXVII, 412.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

als dem Ammoniak- und Ammoniumtypus völlig entsprechend anzusehen. Er erörtert weiter, was über die Verbindungen des Zinns, Blei's, Zinks, Quecksilbers und Cadmiums mit den Alkoholradicalen ihm vorlag; bezüglich der Zinn- und Bleiverbindungen kommt er zu dem Resultate, sie seien wirkliche organische Radicale und die Atome seien in ihnen so gelagert, dafs man sie, der von Löwig (1) aufgestellten Ansicht gemäfs, als Kohlenwasserstoffe ansehen müsse, in welchen der Kohlenstoff durch Zinn oder Blei, der Wasserstoff durch Methyl, Aethyl oder Amyl substituirt sei; für die Verbindungen der Alkoholradicale mit Zink, Cadmium oder Quecksilber sei das durch bestimmte Versuche gewonnene Material noch unzureichend, um eine theoretische Auffassung bezüglich ihrer begründen zu können.

W. Hallwachs und A. Schafarik (2) haben Versuche über die Verbindung mehrerer Metalle, namentlich Erdmetalle, mit organischen Radicalen angestellt, von welchen wir folgende Resultate hervorheben. — Wird zerkleinertes Magnesium mit seinem gleichen Volume vollkommen wasserfreien Jodäthyls in eine starke Glasröhre eingeschmolzen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Einwirkung unter Abscheidung von Jodmagnesium ein; bei erhöhter Temperatur, bei 100 bis 180°, verläuft die Einwirkung noch rascher, das Magnesium wird zu einer weifsen Masse und die Flüssigkeit verschwindet. Beim Oeffnen der Röhre entweicht dann mit Heftigkeit Gas, und die weifse Masse giebt bei dem Erhitzen eine flüchtige farblose Flüssigkeit, die durchdringend zwiebelartig riecht, bei dem Zutritt der geringsten Menge Luft weifse Wolken von Magnesia absetzt und an der Luft er-

(1) Jahresber. f. 1852, 589. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIII, 569; Ann. Ch. Pharm. CIX, 206; N. Jahrb. Pharm. XI, 201; Chem. Centr. 1859, 161; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 140; Rép. chim. pure I, 334.

wärmt dichte weifse Dämpfe verbreitet, aber sich nicht von selbst entzündet. Hallwachs und Schafarik betrachten diese Flüssigkeit als wahrscheinlich aus freien Kohlenwasserstoffen mit Spuren von *Magnesiumäthyl* bestehend, dessen gröfsere Menge in der weifsen Masse mit Jodmagnesium verbunden bleibe; letztere behält nämlich auch noch nach anhaltendem und starkem Erhitzen die Eigenschaft, Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zu zersetzen, wobei bedeutende Erhitzung und Entwickelung eines penetrant riechenden Gases eintritt. — Wird fein zerschnittenes Aluminiumblech mit seinem doppelten Volum Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschmolzen, so tritt erst über 100°, rasch bei 180° Einwirkung ein. Es bildet sich eine dicke syrupartige Flüssigkeit, in welcher ein grauer Schlamm (die Verunreinigungen des angewendeten Aluminiums) suspendirt ist. Bei dem Oeffnen der Röhre entweicht nur wenig Gas, aber jeder Tropfen der Flüssigkeit verbrennt an der Luft unter prachtvoller Feuererscheinung, Bildung weifser, brauner und violetter Dämpfe und Ausscheidung von Flocken fein zertheilter Thonerde. Bei dem Abdestilliren des Röhreninhalts im Kohlensäurestrom wurde ein erst sehr hoch siedendes schweres farbloses, Wasser mit gröfster Heftigkeit zersetzendes Oel, wahrscheinlich *Aluminiumäthyl*, erhalten. — Pulverförmiges (aus Dreifach-Chlorvanadin durch Wasserstoff reducirtes) Vanadin wirkt auf Jodäthyl bei 180° nur langsam ein, unter Bildung einer noch nicht näher untersuchten tiefrothen Flüssigkeit.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Buckton (1) hat über einige schon früher (2) von ihm durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Quecksilberchlorid, auf Chlorblei und auf Jod-Stannäthyl erhaltene Ver-

(1) Proceedings of the London R. Soc. IX, 685; Chem. Gaz. 1859, 276; Phil. Mag. [4] XVIII, 382; Ann. Ch. Pharm. CXII, 220; J. pr. Chem. LXXIX, 107; Chem. Centr. 1859, 820; Ann. ch. phys. [3] LVI, 497; Rép. chim. pure I, 459. — (2) Jahresber. f. 1858, 389 ff.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

bindungen, das Quecksilberäthyl $Hg(C_4H_5)$, das Bleiäthyl $Pb(C_4H_5)_2$ und das Zinnäthyl $Sn(C_4H_5)_2$ weitere Mittheilungen gemacht. — Das *Quecksilberäthyl* $Hg(C_4H_5)$ (*Quecksilberäthylid*) verhält sich gegen Schwefelsäure und Salzsäure (mit welchen mäfsig erwärmt es unter Aethylwasserstoffentwickelung ein Salz des Radicals $Hg_2(C_4H_5)$ bildet) ebenso wie gegen Jod oder Brom (mit welchen unter Wasser langsam gemischt es $Hg_2(C_4H_5)J$ und C_4H_5J oder die entsprechenden Bromverbindungen bildet; in Chlorgas getropft entzündet es sich und wird es fast vollständig zersetzt) ganz dem Quecksilbermethyl $Hg(C_2H_3)$ (1) analog. Buckton glaubt, dafs die für $Hg(C_4H_5)$ und $Hg(C_2H_3)$ gefundenen Dampfdichten zu einer Verdoppelung der Formeln dieser und analog zusammengesetzter Verbindungen auffordern; als wahrscheinlich betrachtet er es auch, dafs bei der mit Lebhaftigkeit erfolgenden Einwirkung von Zinkäthyl auf Salze von $Hg_2(C_2H_3)$ sich eine Aethyl und Methyl enthaltende Verbindung, $Hg_2(C_4H_5)(C_2H_3)$, bilde, welche aber bei der Destillation zu $Hg(C_4H_5)$ und $Hg(C_2H_3)$ zerfalle. Natrium wirkt auf $Hg(C_4H_5)$ bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein; allmälig verschwindet die Flüssigkeit und eine voluminöse graue schwammartige Masse bildet sich, die in hohem Grade selbstentzündlich und explodirend ist und bei gelinder Erwärmung ein aus Aethylen und Aethylwasserstoff bestehendes Gasgemenge entwickelt (nach Buckton's Vermuthung bildet sich zuerst Natriumäthyl entsprechend der Gleichung $Hg(C_4H_5) + Na = Na(C_4H_5) + Hg$, und trete dann beim Erwärmen die Zersetzung ein : $2 Na(C_4H_5) + 2 Hg = 2 NaHg + C_4H_4 + C_4H_6$). — Das *Bleiäthyl* $Pb(C_4H_5)_2$ (*Bleidiäthylid*), welches sich schon etwas unter seinem (anscheinend einige Grade über 200°liegenden) Siedepunkte bei gewöhnlichem Luftdruck zersetzt, läfst sich im luftverdünnten Raume

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 389.

ohne Zersetzung destilliren (unter 7,5 Zoll Quecksilberdruck siedet es bei 152°) und auf diese Art rein erhalten. Es ist dann eine klare farblose Flüssigkeit von der angegebenen Zusammensetzung, von 1,62 spec. Gew., die mit orangefarbener, blafsgrün gesäumter Flamme unter Bildung eines Rauchs von Bleioxyd brennt. Diese Verbindung giebt bei dem Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas unter Entwickelung von Aethylwasserstoff ($2Pb(C_4H_5)_2 + ClH = Pb_2(C_4H_5)_3Cl + C_4H_6$) eine Chlorverbindung $Pb_2(C_4H_5)_3Cl$, welche in langen Nadeln krystallisirt, bei gelindem Erwärmen schmilzt und sich dann entzündet; auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer warmen Lösung dieser Chlorverbindung scheidet sich das entsprechende schwefels. Salz $Pb_2(C_4H_5)_3SO_4$ in asbestartigen Nadeln aus (es läfst sich auch durch Behandlung der Chlorverbindung mit schwefels. Silber erhalten); durch Erhitzen eines Salzes von $Pb_2(C_4H_5)_3$ mit concentrirter Kalilauge oder durch Behandlung einer Lösung der Chlorverbindung mit Silberoxyd erhält man das Oxyd dieses metallhaltigen Radicals, einen krystallinischen, bei gelindem Erwärmen zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzenden Körper; alle das Radical $Pb_2(C_4H_5)_3$ (*Bleisesquiäthylid*) enthaltenden Salze sind flüchtig, und ihre Dämpfe greifen die Augen und die Schleimhaut des Halses an. — Das *Zinnäthyl* $Sn(C_4H_5)_2$ (*Zinnäthylid*) verliert bei der Einwirkung concentrirter Säuren 1 At. Aethyl. Bei Anwendung von Salzsäure geht die Einwirkung nur sehr langsam vor sich, wobei zuerst ein öliger Körper von ungemein stechendem Geruch gebildet und zuletzt Chlor-Stannäthyl $Sn(C_4H_5)Cl$ erhalten wird, welches schöne harte, in Wasser lösliche, im reinen Zustande fast geruchlose Krystalle bildet; rascher wird das Chlor-Stannäthyl erhalten durch Zutropfen von $Sn(C_4H_5)_2$ zu unter Wasser befindlichem Brom bis zur Entfärbung des letzteren, Ausfällen des Stannäthyl-Oxydes aus der wässerigen Lösung mittelst Kali, und Umwandlung des ersteren in Chlor-Stannäthyl. Die Stannäthylsalze sind, wenn ganz

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

frei von der eben erwähnten öligen Chlorverbindung, geruchlos. Das der letzteren Verbindung entsprechende Oxyd ist in Kali löslich und läfst sich so von dem darin unlöslichen Stannäthyl-Oxyd trennen; bei dem Erhitzen der alkalischen Lösung geht das erstere Oxyd mit den Wasserdämpfen in Form eines ungemein ätzenden und stechenden, Lackmus bläuenden Oeles über, welches in Wasser mäfsig löslich ist aber aus dieser Lösung durch Chlornatrium ausgeschieden wird, und ganz von Wasser befreit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieses Oxyd enthält ein Radical $Sn_2(C_4H_5)_3$ (Zinnsesquiäthylid); es bildet mit Säuren stechend riechende Salze. Mit Chlorwasserstoff- und mit Jodwasserstoffsäure entstehen unkrystallisirbare, in Wasser unlösliche Substanzen (1), mit Schwefelsäure ein in farblosen Krystallen $Sn_2(C_4H_5)_3SO_4$ zu erhaltendes Salz, dessen kalt gesättigte Lösung durch Erwärmen bis etwas unter den Siedepunkt zu einer halbfesten Masse wird. Buckton erörtert noch, ob diese, mit Löwig's Methstannäthylsalzen (2) identischen Verbindungen $Sn_2(C_4H_5)_3X$ zu betrachten seien als zusammengefügt aus $Sn(C_4H_5)_2$ und $Sn(C_4H_5)X$, oder ob anzunehmen sei, dafs 2 At. von ihnen entstehen aus 3 At. $Sn(C_4H_5)_2$ und 1 At. SnX_2; er entscheidet sich für das Letztere, sofern Zinnäthyl $Sn(C_4H_5)_2$ und Zinnchlorid lebhaft auf einander einwirken und sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung verbinden ($3\,Sn(C_4H_5)_2 + SnCl_2 = 2\,Sn_2(C_4H_5)_3Cl$), während Zinnäthyl $Sn(C_4H_5)_2$ und Chlorstannäthyl $Sn(C_4H_5)Cl$ sich zwar mit einander mischen, aber, mindestens bei gemäfsigteren Wärmegraden, nicht chemisch vereinigen.

(1) Die Jodverbindung findet sich nach Buckton oft unter den Producten der Einwirkung von Zinn auf Jodäthyl und ist wahrscheinlich identisch mit der von Cahours und Riche (Jahresber. f. 1853, 484) beschriebenen stechend riechenden ölartigen Substanz. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 587.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Unabhängig von Buckton hat auch Frankland(1), welcher schon früher (2) die Spaltung des Stannäthyls $Sn(C_4H_5)$ bei dem Erhitzen desselben zu Zinn und einer zinnhaltigen organischen Verbindung beobachtet hatte, die Bildung und die Eigenschaften des *Zinnäthyls* $Sn(C_4H_5)_2$ (des *Zinnäthylids*) untersucht. Bei dem Zusatz von krystallisirtem Jod-Stannäthyl zu einer starken Lösung von Zinkäthyl in Aether wurde ersteres rasch und unter mäfsiger Wärmeentwickelung gelöst; durch Destillation der syrupdicken, noch überschüssiges Zinkäthyl enthaltenden Flüssigkeit wurde ein gröfstentheils zwischen 180 und 200° übergehendes (Jodzink mit etwas Zinkäthyl blieb rückständig) Destillat erhalten, welches bei dem Waschen mit Wasser aufbrauste und (durch etwas Essigsäure wieder in Lösung gebrachtes) Zinkoxyd ausschied; die von der überstehenden wässerigen Schichte getrennte untere ätherartige Flüssigkeit wurde nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium rectificirt und das bei 181° Uebergehende gesondert aufgesammelt. Die so dargestellte Substanz ist eine farblose, bei — 13° nicht erstarrende, bei 181° unzersetzt überdestillirende Flüssigkeit von schwachem ätherartigem, dem des Stannäthyl-Oxydes ähnlichem Geruch, etwas metallischem doch nicht unangenehmem Geschmack, dem spec. Gew. 1,187 bei 23°; die Zusammensetzung ergab sich $= Sn(C_4H_5)_2$ (die Bildung erfolgt somit entsprechend der Gleichung : $Sn(C_4H_5)J + Zn(C_4H_5) = Sn(C_4H_5)_2 + ZnJ$); die Dampfdichte wurde = 8,021 gefunden und berechnet sich für $Sn(C_4H_5)_2$ und eine Condensation auf 2 Vol. zu 8,061. Die Verbindung $Sn(C_4H_5)_2$ ist entzündlich und brennt mit dunkeler (in Sauerstoffgas mit weifser) tiefblau-gesäumter Flamme unter Ausstofsung weifser, aus Zinnoxyd be-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 44; im Ausz. Proceedings of the London R. Soc. IX, 672; Chem. Gaz. 1859, 254; Phil. Mag. [4] XVIII, 222; Chem. Centr. 1859, 693; J. pr. Chem. LXXIX, 108; Ann. ch. phys. [3] LVI, 350; Rép. chim. pure I, 416. — (2) Jahresber. f. 1852, 572.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

stehender Dämpfe. Sie ist nicht fähig, unzersetzt in Verbindungen einzugehen; bei der Behandlung mit Jod, bis die Färbung des letzteren nicht mehr verschwindet, entsteht eine Flüssigkeit, die sich bei der Destillation zu Jodäthyl und einer rückständig bleibenden, unerträglich stechend riechenden Jodverbindung zerlegt. Auf Wasser wirkt das Zinnäthyl $Sn(C_4H_5)_2$ nicht ein; mit concentrirter Salzsäure zeigt es in der Kälte keine Einwirkung, bei dem Erhitzen auf 80 bis 90° (über Quecksilber) langsame Entwickelung von Aethylwasserstoff (nach der Menge des letzteren Zersetzungsproducts vermuthet Frankland den Vorgang : $2 Sn(C_4H_5)_2 + HCl = Sn_2(C_4H_5)_3Cl + C_4H_6$). — Eine dem Zinnäthyl $Sn(C_4H_5)_2$ analoge Verbindung $Sn(C_4H_5)(C_2H_3)$ (*Zinnäthylomethylid*) erhielt Frankland durch allmäligen Zusatz von Jod-Stannäthyl zu einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl, so dafs das letztere überschüssig blieb (es findet beträchtliche Wärmeentwickelung statt, und Abkühlen mittelst kalten Wassers ist nothwendig), Destilliren des Products (Jodzink bleibt rückständig), Behandeln des noch Zinkmethyl enthaltenden Destillates mit verdünnter Essigsäure, Waschen der sich ausscheidenden schweren ätherartigen Schichte mit Wasser, Entwässern derselben mittelst Chlorcalcium und Rectificiren, wobei das zwischen 143 und 148° Uebergegangene besonders aufgefangen wurde. Die so erhaltene farblose, sehr schwach ätherartig riechende und etwas metallisch schmeckende, bei — 13° noch nicht erstarrende, zwischen 144 und 146° siedende Flüssigkeit ergab die Zusammensetzung $Sn(C_4H_5)(C_2H_3)$, das spec. Gew. 1,2319 bei 19°, die Dampfdichte 6,838 (sie berechnet sich für eine Condensation auf 2 Vol. zu 7,094). Sie ist entzündlich und brennt wie die Verbindung $Sn(C_4H_5)_2$; bei der Einwirkung von Chlor, Jod oder Brom tritt Methyl aus (1); wässerige Salzsäure

(1) Jod löst sich in der Verbindung $Sn(C_4H_5)(C_2H_3)$ unter carmoisinrother Färbung, welche anfangs, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt

wirkt auf diese Substanz leichter ein als auf $Sn(C_4H_5)_2$, eine Mischung von Aethylwasserstoffgas und Methylwasserstoffgas entwickelt sich und ein krystallisirbares Salz wird gebildet. Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Wird Jod-Quecksilbermethyl $Hg_2(C_2H_3)J$ zu reinem Zinkäthyl gesetzt, so löst sich ersteres ohne weitere bemerkbare Einwirkung; nach einigen Stunden tritt aber eine reichliche Ausscheidung von Jodzink ein. Das Product liefs bei der Destillation zuerst Zinkmethyl, dann das von Buckton bereits beschriebene Quecksilberäthyl $Hg(C_4H_5)$ (vgl. S. 408) übergehen; ein Quecksilbermethyloäthylid $Hg_2(C_4H_5)(C_2H_3)$ wird hierbei nicht gebildet. Frankland giebt für den Vorgang die Gleichung: $Hg_2(C_2H_3)J + 2Zn(C_4H_5) = 2Hg(C_4H_5) + Zn(C_2H_3) + ZnJ$. — Eben so wenig wurde Quecksilbermethyloäthylid erhalten bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlor-Quecksilberäthyl $Hg_2(C_4H_5)Cl$ (1). Bei Zusatz des

wird, nur langsam verschwindet. Durch allmäligen Zusatz von Jod bis die Färbung nicht mehr verschwand, Beseitigen des überschüssig zugesetzten Jods durch Schütteln mit Quecksilber und Abdestilliren des entstandenen Jodmethyls wurde als Rückstand eine strohgelbe, etwas ölige, bei — 13° nicht erstarrende, dem Senföl ähnlich unerträglich stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,0829 bei 15° erhalten, die sich nicht unzersetzt destilliren läſst (sie beginnt bei 208° zu sieden, aber der Siedepunkt steigt rasch und bei 230° tritt eine reichliche Ausscheidung von Jodzinn ein); diese Flüssigkeit ist $Sn_2(C_4H_5)_2J$, die Jodverbindung des *Distannäthyls*, übereinstimmend in ihren Eigenschaften mit der von Cahours und Riche (Jahresber. f. 1853, 484), weniger mit der von Löwig (Jahresber. f. 1852, 582 u. 585) als Jod-Metylenstannäthyl beschriebenen ebenso zusammengesetzten Verbindung; für ihre Bildung giebt Frankland die Gleichung: $2Sn(C_4H_5)(C_2H_3) + 3J = 2C_2H_3J + Sn_2(C_4H_5)_2J$. — (1) Zur Darstellung dieser Verbindung wurde getrocknetes und gepulvertes Quecksilberchlorid zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl bis zur möglichst vollständigen Zersetzung des letzteren gesetzt, die aus Quecksilberäthyl $Hg(C_4H_5)$ bestehende untere Schichte von der oberen fast festen (einer gesättigten Lösung von Chlorzink in Aether) getrennt, zur Beseitigung einer Spur Zinkäthyl mit verdünnter Essigsäure gewaschen und in dem 15- bis

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

letzteren zu einer concentrirten ätherischen Lösung des ersteren tritt beträchtliche Wärmeentwickelung ein; bei der Destillation des Products ging Alles Flüchtige bis zu 140° über, und das (zur Befreiung von Zinkäthyl und Zinkmethyl mit verdünnter Essigsäure gewaschene) Destillat gab bei wiederholter Rectification Quecksilberäthyl $Hg(C_4H_5)$ und Quecksilbermethyl $Hg(C_2H_3)$, ohne dafs sich eine intermediäre Verbindung $Hg_2(C_4H_5)(C_2H_3)$ von constantem Siedepunkt hätte isoliren lassen, von welcher Frankland es indessen doch für wahrscheinlich hält, dafs sie sich bildete, aber bei den Rectificationen zersetzte.

Zur Prüfung seiner Vermuthung, dem Zinkäthyl möge, wie es die (für die Formel $Zn(C_4H_5)$ einer Condensation auf 2 Vol. entsprechende) Dampfdichte desselben andeutet, die Formel $Zn_2(C_4H_5)_2$ zukommen, versuchte Frankland, eine Verbindung $Zn_2(C_4H_5)(C_2H_3)$ in der Art darzustellen, dafs er Zink auf eine Mischung von Jodäthyl und Jodmethyl, die mit einem gleichen Volum Aether versetzt war, in verschlossenem Gefäfse bei 100° einwirken liefs. Es entstanden hierbei indefs nur Zinkäthyl und Zinkmethyl, die bei der Rectification gesondert übergingen, und Nichts wiefs auf die Bildung der gesuchten intermediären Verbindung hin.

Frankland theilt endlich noch Einiges über das *Zinkmethyl* mit. Eine starke ätherische Lösung von Zinkmethyl liefs sich leicht so, wie er es früher für die Darstellung des Zinkäthyls (1) angegeben hatte, in einem kupfernen Gefäfse bei 100° erhalten, und die Zersetzung

20 fachen Vol. Alkohol gelöst, diese Lösung zu einer zur vollständigen Zersetzung des $Hg(C_4H_5)$ kaum hinreichenden Menge von Quecksilberchlorid gesetzt, das Ganze zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt; aus dem Filtrat krystallisirte die Verbindung $Hg_2(C_4H_5)Cl$, und mehr noch von derselben wurde erhalten durch Behandlung des ungelöst Gebliebenen mit der Mutterlauge und Wiederholen dieser Operation. — (1) Jahresber. f. 1855, 577.

des Jodmethyls durch Zink schien hier sogar noch leichter vor sich zu gehen, als die des Jodäthyls; aber bei der Rectification des Productes wurde eine bei etwa 51° siedende, höchst selbstentzündliche und wie Zinkmethyl riechende Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung und Dampfdichte (3,12) der eines Gemenges von 4 At. $Zn(C_2H_3)$ und 1 At. $C_8H_{10}O_2$ entsprach; reines Zinkmethyl liefs sich in dieser Art nicht erhalten. Wiederholte Versuche, in dem kupfernen Gefäfse aus Jodmethyl und Zink, ohne Zusatz von Aether, reines Zinkmethyl darzustellen, waren gleichfalls fruchtlos, obgleich diese Darstellungsmethode bei Anwendung kleiner Glasröhren reines Zinkmethyl giebt; Frankland glaubt die Ursache dieser verschiedenen Erfolge darin suchen zu müssen, dafs in einem überall gleich warmen kupfernen Gefäfse nicht eine solche Circulation des flüssigen Inhaltes stattfindet, wie in Glasröhren, die unten erhitzt oben kühlere Stellen bieten, wo stets wieder Verdichtung des unten Verdampfenden statthaben kann. Als in dem mit Jodmethyl und Zink beschickten kupfernen Gefäfse so viel Methyläther verdichtet wurde, dafs sein Volum dem des Jodmethyls etwa gleichkommen mochte, bildete sich bei nachherigem 3 tägigem Erhitzen auf 100° viel Zinkmethyl, aber auch hier liefs sich dasselbe nicht von dem Methyläther durch Rectification trennen, sondern das Meiste der Flüssigkeit ging bei 43° über, und dieses ergab die Zusammensetzung eines Gemenges von 4 At. $Zn(C_2H_3)$ und 1 At. $C_4H_6O_2$. In einem kupfernen Gefäfse liefs sich überhaupt nicht die kleinste Menge reinen Zinkmethyls darstellen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Ueber mehrere der im Vorstehenden erwähnten Verbindungen sind auch von Cahours (1) Mittheilungen gemacht worden.

(1) Ann. ch. phys. [3] LVIII, 5; Ann. Ch. Pharm. CXIV, 227, 354; im Ausz. Rép. chim. pure II, 167; Zeitschr. Ch. Pharm. 1860,

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Bezüglich der theoretischen Betrachtungen, mit welchen Cahours seine Abhandlung eröffnet, verweisen wir auf die letztere und bemerken hier nur, wie er in den Vordergrund dieser Betrachtungen stellt, dafs die verschiedenen Elemente, und namentlich auch die Metalle, vorzugsweise nach gewissen Verhältnissen, die der vollständigen Sättigung des Verbindungsvermögens der einzelnen Elemente entsprechen, Verbindungen zu bilden suchen (Zink z. B. Verbindungen entsprechend der Formel ZnX, Zinn entsprechend der Formel SnX_2, Arsen entsprechend der Formel AsX_5, wo X 1 Aeq. eines unzerlegbaren Körpers oder eines zusammengesetzten Radicals bedeutet), und dafs niedrigere Verbindungsstufen, als dem Sättigungsverhältnifs entspricht, noch bis zum Eintreten desselben weitere Verbindungen eingehen ($As(C_2H_3)$ z. B. die Verbindung $As(C_2H_3)O_4$, oder $As(C_2H_3)_4$ die Verbindung $As(C_2H_3)_4O$ bilden) und, wenn aus diesen Verbindungen abscheidbar oder in andere überführbar, sich als Radicale verhalten können (1). — Die experimentalen Resultate von Cahours' Untersuchungen sind folgende.

Wird in einer engen und starken Glasröhre Jodäthyl zu Magnesiumfeile gesetzt, so tritt sogleich Einwirkung unter Temperaturerhöhung ein. Wird die, nach dem Abkühlen mittelst kalten Wassers, zugeschmolzene Röhre während einiger Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, so wird ihr Inhalt zu einer weifsen Masse. Letztere giebt bei der Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre Jodmagnesium als Rückstand, und das Destillat enthält unzersetztes Jod-

287; Anzeige einiger Resultate Compt. rend. XLVIII, 833; Instit. 1859, 135; Rép. chim. pure I, 414; Ann. Ch. Pharm. CXI, 236; J. pr. Chem. LXXIX, 5. Frühere Untersuchungen von Cahours und Riche über Verbindungen, die Zinn und Aethyl oder Methyl enthalten, vgl. im Jahresber. f. 1852, 576; f. 1853, 482. — (1) Vgl. Frankland's Betrachtungsweise der metallhaltigen organischen Radicale und ihrer Verbindungen im Jahresber. f. 1852, 575.

äthyl und *Magnesiumäthyl*, welche beide sich durch fractionirte Rectificationen von einander trennen lassen. Das Magnesiumäthyl siedet bei höherer Temperatur als das Jodäthyl; es ist eine farblose, stark und lauchartig riechende, an der Luft sich entzündende, Wasser mit Heftigkeit zersetzende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $Mg(C_4H_5)$ entsprechend gefunden wurde (das analysirte Präparat war nicht frei von beigemischtem Jodäthyl). Bei der Einwirkung des Magnesiums auf Jodäthyl wird auch viel Gas frei, Aethylen und nach Cahours' Vermuthung auch Aethyl u. a. enthaltend (er giebt für diese Einwirkung die Formeln: $C_4H_5J + 2Mg = MgC_4H_5 + MgJ$; $2C_4H_5J + 2Mg = 2MgJ + C_8H_{10}$; $C_8H_{10} = C_4H_4 + C_4H_6$). — Die Einwirkung des Jodmethyls auf Magnesium, die auch schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, ist der des Jodäthyls analog; das *Magnesiummethyl* bildet auch eine leicht bewegliche, stark riechende, an der Luft sich entzündende, Wasser sofort unter Entwickelung von Sumpfgas und Ausscheidung von Magnesia zersetzende Flüssigkeit.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Aluminium zeigt auf Jodäthyl in der Kälte keine Einwirkung, die aber bei 100° beginnt und bei 24stündigem Erhitzen beider Substanzen in zugeschmolzenen Röhren auf 130° sich vollendet. Dicke weiſse Dämpfe zeigen sich hierbei anfangs, das Metall verschwindet allmälig und zuletzt besteht der Inhalt der Röhren aus einer zähen, an der Luft dicke Dämpfe ausstoſsenden Flüssigkeit. Durch Destillation der letzteren in einer Wasserstoffatmosphäre wird eine farblose, durchdringend und unangenehm riechende, zwischen 340 und 350° siedende Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{15}Al_4J_3 = Al_2J_3 + Al_2(C_4H_5)_3$ entsprechend gefunden wurde. Diese Flüssigkeit, welche also eine Verbindung von Jodaluminium mit *Aluminiumäthyl* ist, raucht stark an der Luft, zersetzt das Wasser explosionsartig unter Bildung von Thonerde und Jodwasserstoff und Entwickelung eines mit blaſsblauer

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Farbe brennenden Gases, entzündet sich bei dem Eintropfen in mit Sauerstoff- oder Chlorgas gefüllte Gefäfse sofort und brennt mit violetter Flamme, wird durch Zinkäthyl lebhaft angegriffen unter Bildung von Jodzink und einer sehr entzündlichen Flüssigkeit (vermuthlich freien Aluminiumäthyls). — Jodmethyl verhält sich gegen Aluminium dem Jodäthyl entsprechend; Cahours erhielt eine farblose, das Wasser rasch unter Entwickelung von Sumpfgas zersetzende, Aluminium, Jod und die Elemente des Methyls enthaltende Flüssigkeit. — Dem Aluminium analog scheint auch das Beryllium beim Erhitzen mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf dieses einzuwirken.

Zinn in Form dünner Blättchen wirkt mit Jodäthyl eingeschmolzen auf dieses bei 100° langsam, bei 140 bis 150° rascher ein; bei der letzteren Temperatur ist, wenn $2^1/_2$ bis 3 Th. Jodäthyl auf 1 Th. Zinn angewendet werden, die Einwirkung innerhalb 20 bis höchstens 30 Stunden vollendet. Die Röhren enthalten nach dem Erkalten eine gelbliche leichtbewegliche Flüssigkeit und weifse glänzende Nadeln; mehr von diesen Nadeln scheidet sich noch bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit aus. Bei der Destillation der von den nadelförmigen Krystallen getrennten Flüssigkeit beginnt dieselbe bei 72 bis 75° zu sieden, wo Jodäthyl übergeht; dann steigt das Thermometer bis 230°, wo es annähernd stationär bleibt und eine amberfarbige Flüssigkeit von heftig reizendem Geruch (die Jodverbindung des *Zinnsesquiäthylids* oder *Sesquistannäthyls* $Sn_2(C_4H_5)_3$) übergeht; dann steigt das Thermometer rasch bis 245°, wo es nun stationär bleibt und eine bei dem Erkalten zu einer weifsen, aus Krystallnadeln bestehenden Masse erstarrende Flüssigkeit übergeht; in der Retorte bleibt ein geringer, aus Jodzinn bestehender Rückstand. Die weifsen glänzenden Nadeln, deren im Vorstehenden erwähnt wurde, sind die Jodverbindung des *Stannäthyls* $Sn(C_4H_5)$.

Läfst man Legirungen von Zinn und Natrium auf Jodäthyl einwirken, so entstehen je nach der Zusammen-

setzung dieser Legirungen verschiedene Producte. In der Kälte wirkt Jodäthyl erst auf solche Legirungen ein, welche 5 pC. oder mehr Natrium enthalten; bei einem Gehalt der Legirung an 10 pC. Natrium erfolgt die Einwirkung sofort, bei kleinerem Natriumgehalt zeigt sich erst nach mehrminutiger Berührung Einwirkung und Wärmeentwickelung. Stets wurden die gepulverte Legirung und das Jodäthyl (in den Fällen, wo schon in der Kälte Einwirkung sich zeigte, nach Beendigung derselben und unter Zusatz von noch so viel Jodäthyl, dafs das Gemenge einen dünnen Brei bildete) in Glasröhren eingeschmolzen und längere Zeit auf 120 bis 140° erhitzt. Legirungen mit 2 bis 4 pC. Natrium gaben hierbei die Jodverbindungen des *Stannäthyls* $Sn(C_4H_5)$ und des *Zinnsesquiäthylids* $Sn_2(C_4H_5)_3$, die letztere Verbindung in beträchtlicherer Menge als bei der Einwirkung von reinem Zinn auf Jodäthyl. Legirungen, welche 8 bis 11 pC. Natrium enthielten, gaben fast nur die letztere Jodverbindung $Sn_2(C_4H_5)_3J$. Legirungen mit 14 und 20 pC. Natrium gaben hingegen freie Radicale. Die (silberweifse, faserig krystallinische, leicht zerreibliche) Legirung mit 20 pC. Natrium wurde in einer Glasretorte mit Jodäthyl übergossen, wo alsbald lebhafte Einwirkung mit Wärmeentwickelung bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Jodäthyls eintrat, die rückständige starkriechende pulverige Masse mit etwas Jodäthyl in Glasröhren eingeschmolzen, diese während 12 Stunden auf 120° erhitzt, der grünlichschwarze Inhalt derselben dann (bei dem Oeffnen entwich manchmal nur eine Spur Gas, manchmal so viel, dafs es explosionsartig ausströmte) in Kolben gebracht, die mit reinem Aether gefüllt wurden, nach 24 stündigem Digeriren die Flüssigkeit in ein mit Kohlensäuregas gefülltes Gefäfs filtrirt, das bei ruhigem Stehen noch eine weifse flockige Masse (1) absetzende und von dieser durch abermaliges

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

(1) Salzsäure zersetzt diese Masse unter Aufbrausen und Ausscheidung eines klaren braungefärbten, im höchsten Grade durchdringend riechenden Oeles.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Filtriren getrennte Filtrat in einem Destillationsapparat auf 1/8 seines ursprünglichen Volumes eingeengt; der Rückstand schied sich nach Zusatz seines halben Volums an gewöhnlichem Alkohol bei fortgesetztem Eindampfen zu einer unteren gelblichen öligen Schichte (*Zinnsesquiäthylid* $Sn_2(C_4H_5)_3$ enthaltend) und eine obere farblose etwas zähflüssige Schichte, die nach noch weiterem Eindampfen auf Zusatz von Wasser *Stannäthyl* $Sn(C_4H_5)$ als ein fast farbloses dickflüssiges Oel ausschied.

Wir stellen hier noch die von Cahours bezüglich des Stannäthyls und Zinnsesquiäthylids und der Verbindungen dieser Radicale erhaltenen Resultate, welche das von Anderen Gefundene bestätigen und vervollständigen, zusammen.

Das in der angegebenen Weise dargestellte *Stannäthyl* $Sn(C_4H_5)$ ist ein in Alkohol leicht lösliches, nach Schimmel riechendes dickliches Oel, welches bei dem Erhitzen vollständig zu sich ausscheidendem Zinn und überdestillirendem *Zinnäthylid* (*Distannäthyl* $Sn(C_4H_5)_2$, einer bei 180° siedenden, leichtbeweglichen, farblosen, ätherartig riechenden Flüssigkeit) zersetzt wird. — *Stannäthyl-Oxyd* $Sn(C_4H_5)O$ scheidet sich bei Zusatz einer alkoholischen Lösung von Jod-Stannäthyl zu wässerigem Ammoniak, das man mit seinem Volum Alkohol versetzt hat, als eine gallertartige Masse aus, und läfst sich durch Auswaschen mit heifsem Wasser und siedendem Alkohol, Trocknen im Wasserbad und dann im leeren Raume rein erhalten. Das so dargestellte amorphe weifse Pulver ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, auch in Ammoniak und verdünnten Lösungen ätzender fixer Alkalien. Es löst sich leicht in Salzsäure, Brom- oder Jodwasserstoffsäure unter Bildung der bei dem Verdunsten der Lösung krystallisirenden Chlor-, Brom- oder Jodverbindung; es verbindet sich auch in den unten anzugebenden Weisen mit Sauerstoffsäuren. Bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge wird es zu übergehendem Zinnsesquiäthylid-Oxyd und rückständig bleiben-

dem zinns. Kali zersetzt ($3\,Sn(C_4H_5)O + KO = KO, SnO_2 + Sn_2(C_4H_5)_3O$). Phosphorsuperchlorid wirkt bei gelindem Erwärmen lebhaft auf es ein; es verflüchtigen sich Phosphoroxychlorid und Chlor-Stannäthyl ($2\,Sn(C_4H_5)O + PCl_5 = PO_2Cl_3 + 2\,Sn(C_4H_5)Cl$). — Das *Jod-Stannäthyl* $Sn(C_4H_5)J$, dessen Bildung in dem Vorstehenden mehrfach besprochen wurde, ist, wenn von anhängendem Jod-Sesquistannäthyl durch Auspressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, vollkommen geruchlos. Es ist wenig in kaltem, in erheblicher Menge in siedendem Wasser löslich; es löst sich leicht in Aether und, namentlich in der Wärme, in gewöhnlichem Alkohol. Aus letzterer Lösung krystallisirt es in farblosen, leicht zerreiblichen Prismen, welche bei 42° zu einer klaren, zwischen 245 und 246° siedenden Flüssigkeit schmelzen. Die alkoholische Lösung wird durch lösliche Silbersalze unter Bildung des entsprechenden Stannäthyloxyd-Salzes und Ausscheidung von Jodsilber zersetzt (Cyansilber zersetzt die alkoholische Lösung gleichfalls unter Bildung von Jodsilber und einer Jodcyanverbindung des Stannäthyls, die in dem Alkohol gelöst bleibt und bei dem Verdunsten sich in krystallinisch aussehenden Krusten absetzt), giebt mit Oxalsäure und oxals. Salzen weifsen Niederschlag, mit Ammoniak eine im Ueberschusse desselben unlösliche weifse amorphe Ausscheidung von Stannäthyl-Oxyd. Bei dem Erhitzen von Jod-Stannäthyl mit etwa seinem gleichen Gewichte Jod in zugeschmolzenen Röhren wird es vollständig, entsprechend der Gleichung $Sn(C_4H_5)J + 2\,J = SnJ_2 + C_4H_5J$, zersetzt. — *Chlor-Stannäthyl* $Sn(C_4H_5)Cl$ bildet bald seideartig aussehende lange Nadeln, bald farblose Prismen oder Tafeln, schmilzt gegen 60°, siedet bei 220° ohne Zersetzung. Die Dampfdichte wurde bei 268° = 8,710 und bei 282° = 8,618 gefunden; sie berechnet sich für $Sn(C_4H_5)Cl$ und eine Condensation auf 2 Vol. zu 8,553. Es ist in Wasser, namentlich in siedendem, ziemlich löslich, mehr noch in Alkohol und in Aether. — *Brom-Stannäthyl*

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

$Sn(C_4H_5)Br$ läfst sich erhalten durch Behandlung des Stannäthyl-Oxyds mit Bromwasserstoffsäure, oder durch Behandlung des Zinnsesquiäthylids mit überschüssigem Brom, Destillation des Products, wo zuerst stechend riechendes Brom-Zinnsesquiäthylid und dann beim Erkalten erstarrendes Brom-Stannäthyl übergeht, welches man durch Auspressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Es bildet dann geruchlose oder nur schwach campherartig riechende Nadeln, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei gelindem Erwärmen und destillirt zwischen 232 und 233°; seine Dampfdichte wurde für 295° = 11,640 gefunden, während sie sich für die angegebene Formel und eine Condensation auf 2 Vol. zu 11,489 berechnet. — *Fluor-Stannäthyl* krystallisirt aus der Lösung des Stannäthyl-Oxyds in Flufssäure in Prismen. — Das Stannäthyl-Oxyd löst sich leicht, namentlich beim Erwärmen, in verdünnter Schwefelsäure, und bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung krystallisirt *schwefels. Stannäthyl-Oxyd* $Sn(C_4H_5)O, SO_3$ in Blättchen, die in Alkohol und in Wasser löslich sind und bei dem Erhitzen unter Bildung stechend riechender Producte zersetzt werden. — *Salpeters. Stannäthyl-Oxyd*, durch Lösen des Oxyds in verdünnter Säure oder durch Zersetzen des Jod-Stannäthyls mittelst salpeters. Silberoxyds gebildet, krystallisirt bei dem Verdunsten seiner Lösung (es ist in Alkohol und in Wasser leicht löslich) in oft ziemlich grofsen Prismen von der Zusammensetzung $Sn(C_4H_5)O, NO_5$. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen schmilzt es und wird es dann vollständig zersetzt; der sich entwickelnde Dampf riecht nach Salpeteräther. — *Oxals. Stannäthyl-Oxyd*, durch Behandlung des Oxyds mit wässeriger Säure oder durch Zersetzung einer Lösung von Jod-Stannäthyl mittelst oxals. Ammoniaks bereitet, ist ein in Wasser unlösliches amorphes weifses Pulver $2Sn(C_4H_5)O, C_4O_6$. — Bei allmäligem Zusatz von Stannäthyl-Oxyd zu verdünnter Ameisensäure erfolgt, namentlich

beim Erwärmen, zuerst Lösung desselben und dann Ausscheidung eines schweren dicklichen farblosen Oels, welches bei dem Erkalten krystallinisch erstarrt; das durch Auspressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren aus Alkohol (es krystallisirt in farblosen Prismen) gereinigte *ameisens. Stannäthyl-Oxyd* hat die Zusammensetzung $Sn(C_4H_5)O, C_2HO_3$; es ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol; beim Erhitzen wird es theilweise zersetzt, aber der gröſsere Theil sublimirt ohne Veränderung. — Auch bei allmäligem Zusatz von Stannäthyl-Oxyd zu siedender verdünnter Essigsäure scheidet sich das *essigs. Stannäthyl-Oxyd* als ein dickes Oel aus, welches bei dem Erkalten krystallinisch erstarrt (deutlichere Krystalle bilden sich aus der überstehenden wässerigen Lösung); bei dem freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in durchsichtigen Prismen oder Tafeln ab; es ergab die Zusammensetzung $Sn(C_4H_5)O, C_4H_3O_3$; es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether; beim Erhitzen sublimirt es, unter Zersetzung eines kleineren Theiles, krystallinisch. — Die Buttersäure und die Valeriansäure verhalten sich gegen das Stannäthyl-Oxyd in ähnlicher Weise wie die Ameisensäure und die Essigsäure. Eine siedende Lösung von Weinsäure löst das Stannäthyl-Oxyd, und bei dem Erkalten der Lösung setzen sich kleine harte Prismen ab; Citronsäure verhält sich ähnlich.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Es wurde oben (S. 420) der Darstellung des freien *Zinnsesquiäthylids* $Sn_2(C_4H_5)_3$ als einer öligen Flüssigkeit erwähnt; man erhält es frei von Stannäthyl durch Waschen mit gewöhnlichem Alkohol, in welchem es unlöslich ist. Es ist unzersetzt destillirbar. Es vereinigt sich mit Jod, Brom und Chlor unter Bildung flüssiger Zinnsesquiäthylid-Verbindungen; bei Einwirkung überschüssiger Quantitäten dieser Substanzen und Mitwirkung der Wärme bilden sich aber Verbindungen anderer Radicale, so bei Anwendung von Jod neben Jodäthyl Jod-Stannäthyl ($Sn_2(C_4H_5)_3 + 3J$

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

$= C_4H_5J + 2 Sn(C_4H_5)J$) und auch eine äufserst stark riechende, farblose und leichtbewegliche, zwischen 240 und 250° siedende Flüssigkeit $Sn_2(C_4H_5)_2J$ von 1,8 spec. Gew., die durch Ammoniak unter Bildung einer weifsen flockigen Substanz zersetzt und durch überschüssiges Jod in der Wärme zu Jod-Stannäthyl umgewandelt wird. — Das *Zinnsesquiäthylid-Oxyd* wird erhalten durch Zersetzung des Jod-Zinnsesquiäthylids mittelst Kalilauge, wo es sich neben Jodkalium bildet, Destilliren des Ganzen, wo es mit Wasser übergeht und sich bei dem Abkühlen theilweise krystallinisch ausscheidet; durch Auspressen und wiederholtes Rectificiren wird es gereinigt und bildet dann farblose glänzende Prismen von der Zusammensetzung $Sn_2(C_4H_5)_3O$, HO, die zwischen 44 und 45° schmelzen und in Wasser, Alkohol, Holzgeist, Aceton und Aether löslich sind. Dieses Hydrat destillirt bei 272°; längere Zeit bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur erhalten, spaltet es sich zu Wasser und wasserfreiem Oxyd, einem klaren Oel, welches durch Zusatz von Wasser wieder zu dem krystallinischen Hydrat wird. Es reagirt alkalisch, neutralisirt die stärksten Säuren; bei Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes an das bis zum Schmelzen erhitzte Oxydhydrat zeigen sich starke Nebel. — Das *Jod-Zinnsesquiäthylid* $Sn_2(C_4H_5)_3J$, dessen Bildung in dem Vorhergehenden mehrfach besprochen wurde, ist nach dem Reinigen durch wiederholte Rectification ein schweres farbloses oder schwach-amberfarbiges, sehr stechend riechendes, ohne Zersetzung zwischen 235 und 238° siedendes Oel von 1,833 spec. Gew. bei 22°, welches in einer aus fester Kohlensäure und Aether bereiteten Kältemischung zu einer farblosen nadelförmig-krystallinischen Masse erstarrt, in Wasser wenig, in Alkohol und in Aether leicht löslich ist. Mit Jod erwärmt bildet es Jodäthyl und Jod-Stannäthyl (vgl. S. 423 f.). — *Chlor-Zinnsesquiäthylid* scheidet sich bei der Behandlung des Zinnsesquiäthylid-Oxyds mit Salzsäure als ein klares, noch durchdringender als die Jod-

verbindung riechendes Oel aus; es hat das spec. Gew. 1,428 bei 8°, siedet zwischen 208 und 210°, ist auch in Wasser wenig, in Alkohol und in Aether leicht löslich, erstarrt bei etwa 0° zu farblosen Prismen. Die Dampfdichte wurde bei 285° = 8,430 gefunden; sie berechnet sich für $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$ und eine Condensation auf 4 Vol. zu 8,355. — Aehnlich in Beziehung auf Darstellung und Löslichkeit verhält sich das *Brom-Zinnsesquiäthylid*; es ist ein äufserst durchdringend riechendes, zwischen 222 und 224° destillirendes Oel, für welches die Dampfdichte = 9,924 gefunden wurde, während sie sich für $Sn_2(C_4H_5)_3Br$ und eine Condensation auf 4 Vol. zu 9,822 berechnet. — Jod-Zinnsesquiäthylid wirkt auf Cyansilber unter Erwärmung und Bildung von Jodsilber ein; bei nachherigem Erhitzen der Masse sublimiren farblose Nadeln von *Cyan-Zinnsesquiäthylid*. — *Schwefels. Zinnsesquiäthylid-Oxyd* bildet sich bei dem Behandeln des Oxyds mit der verdünnten Säure oder durch Zersetzuug der Jodverbindung in alkoholischer Lösung mittelst schwefels. Silberoxyds; es krystallisirt in farblosen Prismen $Sn_2(C_4H_5)_3O, SO_3$, die in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind und namentlich bei dem Erwärmen stark, an die Jodverbindung und das Oxyd erinnernd riechen. — Verdünnte Salpetersäure löst das Zinnsesquiäthylid-Oxyd leicht; bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung wurde das *salpeters. Salz* als eine syrupdicke Flüssigkeit, in welcher spärliche undeutliche Krystalle suspendirt waren, erhalten. — Bei dem Zutropfen von Ameisensäure zu einer wässerigen Lösung des Oxyds bilden sich weifse Flocken, die bei schwachem Erwärmen wieder gelöst werden; die Lösung wird durch Zusatz von Alkohol befördert, und bei freiwilligem Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt das *ameisens. Salz* in dünnen Prismen $Sn_2(C_4H_5)_3O, C_2HO_3$; es schmilzt bei gelindem Erwärmen und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. — Das *essigs. Salz* bildet auch in kaltem Wasser wenig lösliche, in siedendem Wasser und noch mehr in Alkohol

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

löslichere Nadeln $Sn_2(C_4H_5)_3O$, $C_4H_3O_3$, die bei gelindem Erwärmen schmelzen und etwas stärker erhitzt sich zu einem schneeartigen Sublimat verflüchtigen; es siedet bei 230° ohne Zersetzung. Aehnliche Eigenschaften und entsprechende Zusammensetzung haben auch die Verbindungen des Zinnsesquiäthylid-Oxyds mit Buttersäure (auch diese Verbindung sublimirt beim Erhitzen unzersetzt zu feinen Nadeln), Valerian-, Capron- und Caprylsäure. — In einer Lösung von Oxalsäure in schwachem Alkohol löst sich dieses Oxyd namentlich beim Erwärmen leicht auf; aus der Lösung krystallisirt das *oxals. Salz* in glänzenden farblosen Prismen $2Sn_2(C_4H_5)_3O$, C_4O_6, die sich beim Erhitzen zersetzen.

Jodmethyl giebt bei der Einwirkung von Zinn oder von Zinnnatriumlegirungen ganz entsprechende Producte wie Jodäthyl. Bei 12- bis 15stündigem Erhitzen von $2^1/_2$ bis 3 Th. Jodmethyl und 1 Th. Zinn in zugeschmolzenen Röhren verschwindet das Zinn vollständig. Die Röhren enthalten nach dem Erkalten eine braune Flüssigkeit und manchmal ausgeschiedene schwefelgelbe Krystalle. Mehr noch von den letzteren setzen sich aus den bei der Destillation der braunen Flüssigkeit (diese trübt sich hierbei, und rothes Jodzinn scheidet sich ab) zuletzt übergehenden Portionen aus. Die gelben Krystalle bestehen aus (bei 228° siedendem) *Jod-Stannmethyl* $Sn(C_2H_3)J$; die früher übergehende Flüssigkeit enthält die (bei 188 bis 190° siedende) Jodverbindung des *Zinnsesquimethylids (Sesquistannmethyls)* $Sn_2(C_2H_3)_3$. — Eine 17 pC. Natrium enthaltende Zinnnatriumlegirung wird durch Jodmethyl in der Kälte kaum angegriffen; bei längerem Erhitzen des so viel Jodmethyl, daſs ein dünner Brei entsteht, enthaltenden Gemenges in zugeschmolzenen Röhren gegen 130° tritt aber vollständige Einwirkung ein. Wird der Inhalt der Röhren dann mit wasserfreiem Aether behandelt und die ätherische Lösung in einer Kohlensäureatmosphäre eingedampft, so hinterbleibt eine ölige schwere, etwas nach

Schimmel riechende, Silber aus seinen Lösungen in Form eines schwarzen Pulvers reducirende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Flüssigkeit, die bei der Destillation theilweise zersetzt wird und gröfstentheils aus *Stannmethyl* $Sn(C_2H_3)$ nebst etwas (bei der Destillation zuerst übergehendem, bei etwa 140 bis 145° siedendem) *Zinnmethylid* (*Distannmethyl*) $Sn(C_2H_3)_2$ besteht (letzteres giebt bei der Behandlung mit Jod Jodmethyl und Jod-Zinnsesquimethylid).

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Bezüglich der *Stannmethyl*-Verbindungen macht Cahours folgende Angaben. *Stannmethyl-Oxyd* wird erhalten durch Zersetzung einer Lösung des Jod-Stannmethyls mittelst überschüssigen Ammoniaks und Auswaschen des Niederschlags mit schwach mit Alkohol versetztem Wasser. Getrocknet ist es ein weifses amorphes Pulver $Sn(C_2H_3)O$. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und wässerigen Alkalien. Bei dem Erhitzen für sich oder mit Kalilauge wird es unter Verflüchtigung von Zinnsesquimethylid-Oxyd zersetzt. — Zur Reindarstellung des *Jod-Stannmethyls* werden die wie S. 426 angegeben erhaltenen schwefelgelben Krystalle zwischen Fliefspapier ausgeprefst und aus einer Mischung von Alkohol und Aether durch Verdunstenlassen der Flüssigkeit über Schwefelsäure bei Lichtabschlufs (weil sonst die Krystalle sich bräunen würden) umkrystallisirt. Die so erhaltenen monoklinometrischen Krystalle $Sn(C_2H_3)J$ haben bei 22° das spec. Gew. 2,872; sie lösen sich in Wasser, mehr noch in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Aether. Das Jod-Stannmethyl schmilzt bei etwa 30° zu einer geschmolzenem Schwefel ähnlich aussehenden Flüssigkeit (durch langsames Abkühlen der letzteren und Abgiefsen des noch flüssigen Theils von dem erstarrten erhält man es auch deutlich krystallisirt); es siedet bei 228°; gegen 300° scheint sein Dampf schon erhebliche Zersetzung zu erleiden. — Das Stannmethyl-Oxyd löst sich leicht in Salzsäure; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt *Chlor-Stannmethyl* $Sn(C_2H_3)Cl$ in schönen Prismen. Es schmilzt

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

bei 90°, siedet zwischen 188 und 190°; die Dampfdichte wurde (für 265°) = 7,731 gefunden, während sie sich für die angegebene Formel und eine Condensation auf 2 Vol. zu 7,572 berechnet. Es ist löslich in Wasser, leichter noch löslich in Alkohol und in Aether. — *Brom-Stannmethyl* $Sn(C_2H_3)Br$ wird in entsprechender Weise erhalten und zeigt ganz ähnliche Eigenschaften; auch es krystallisirt in farblosen Prismen; es siedet ohne Zersetzung zwischen 208 und 210°. — *Schwefels. Stannmethyl-Oxyd*, gebildet durch Zersetzung von Jod-Stannmethyl in alkoholischer Lösung mittelst schwefels. Silberoxyds oder durch Auflösen des Stannmethyl-Oxyds in verdünnter Schwefelsäure, krystallisirt in grofsen durchsichtigen, an der Luft matt werdenden Prismen, getrocknet $Sn(C_2H_3)O, SO_3$. Es ist leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich; beim Erhitzen wird es unter Entwickelung eines sehr stechend riechenden Dampfes zersetzt. — Stannmethyl-Oxyd löst sich leicht in verdünnter Ameisensäure; das in Wasser und in Alkohol lösliche *ameisens. Salz* krystallisirt in durchsichtigen Prismen $Sn(C_2H_3)O, C_2HO_3$; es sublimirt bei dem Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung, zu dünnen Nadeln. Ebenso in Beziehung auf Darstellung, Eigenschaften und theilweise Verflüchtigbarkeit ohne Zersetzung verhält sich das entsprechend zusammengesetzte *essigs. Salz.* Entsprechende Zusammensetzung, ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und gleiche Krystallform haben auch das butters., das valerians. und das capryls. Salz.

Von den *Zinnsesquimethylid*-Verbindungen beschreibt Cahours folgende genauer. — Die Jodverbindung wird durch Kalilauge unter Bildung eines entsprechenden Oxyds und von Jodkalium zersetzt; bei der Destillation geht das *Zinnsesquimethylid-Oxyd* mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich in der Vorlage unter dem Wasser als ein beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Oel aus. Durch Auspressen der letzteren zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren wird das Hydrat des Zinn-

sesquimethylid-Oxyds in farblosen Prismen erhalten; dasselbe löst sich wenig in Wasser, mehr in Alkohol zu stark alkalisch reagirenden Flüssigkeiten (bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung setzen sich grofse Krystalle ab); es spaltet sich bei längerem Verweilen in einer seinem Siedepunkt nahen Temperatur zu wasserfreiem Oxyd und Wasser. Seine Salze sind fast alle löslich, krystallisiren leicht, lassen sich unzersetzt verflüchtigen, riechen stechend, an die Jodverbindung erinnernd; sie sind mit den Zinnsesquiäthylidoxyd-Salzen isomorph. — Das *Jod-Zinnsesquimethylid*, wie S. 426 angegeben erhalten, bildet nach dem Reinigen durch wiederholte Rectification, bis es sich dabei nicht mehr trübt und kein rothes Jodzinn mehr abscheidet, eine farblose leicht bewegliche, an Senföl erinnernd riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,155 bei 18°, die in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz flüssig bleibt, aber in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether sofort erstarrt. Es ist wenig löslich in Wasser, nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Es siedet zwischen 188 und 190°; die Dampfdichte wurde (für 260°) = 10,325 gefunden, während sie sich für $Sn_2(C_2H_3)_3J$ und eine Condensation auf 4 Vol. zu 10,017 berechnet. Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jod-Zinnsesquimethylid bilden sich unter Wärmeentwickelung Jodzink und eine gegen 150° siedende ätherartige, der Formel $Sn_2(C_2H_3)_3(C_4H_5)$ entsprechend zusammengesetzte Flüssigkeit, welche Cahours als *Trimethylstannäthyl* bezeichnet ($Sn_2(C_2H_3)_3J + Zn(C_4H_5) = Sn_2(C_2H_3)_3(C_4H_5) + ZnJ$). — Die Chlor- und die Bromverbindung des Zinnsesquimethylids sind den entsprechenden Zinnsesquiäthylid-Verbindungen sehr ähnlich. — *Schwefels. Zinnsesquimethylid-Oxyd* ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich; es krystallisirt in kleinen farblosen Prismen $Sn_2(C_2H_3)_3O, SO_3$. Das *ameisens. Salz* scheidet sich beim Zusatz von etwas concentrirter wässeriger Ameisensäure zu einer gesättigten Lösung von Zinnsesquimethylid-Oxyd als flockiger Niederschlag aus, welcher sich

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

beim Erwärmen, leichter noch nach Zusatz von Alkohol wieder löst; es krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in Prismen $Sn_2(C_2H_3)_3O, C_2HO_3$, die mit den Krystallen des ameisens. Zinnsesquiäthylid-Oxyds isomorph sind; es schmilzt bei gelindem Erwärmen und sublimirt bei höherer Temperatur vollständig zu dünnen Prismen. Das *essigs. Salz* zeigt dasselbe Aussehen und entsprechende Zusammensetzung, ist auch leichtlöslich in Alkohol und in Aether, weniger löslich in Wasser; auch es sublimirt ohne Zersetzung zu feinen Nadeln. Die Verbindungen mit Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Caprylsäure mit Sesquistannmethyl-Oxyd sind den zuletzt besprochenen Salzen gleichfalls höchst ähnlich.

Cahours erörtert endlich noch, wie die aus Zinn und Aethyl oder Methyl bestehenden Verbindungen und das Verhalten derselben der S. 416 angedeuteten Betrachtungsweise zur Bestätigung gereichen. Er hebt hervor, daſs für die Verbindungen, deren Formeln, wie sie hier gegeben wurden, einer Condensation der Dämpfe auf 2 Vol. entsprechen, die Formeln eigentlich zu verdoppeln seien, und wie dann eine Reihe von Verbindungen

$Sn_2(C_4H_5)_4$; $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$; $Sn_2(C_4H_5)_2Cl_2$; .... Sn_2Cl_4

(wo die Formeln durchweg 4 Vol. Dampf repräsentiren) sich in der Art zusammenstellt, daſs die verschiedenen Glieder als durch Substitution unter sich in Beziehung stehend betrachtet werden können.

Cahours hat ferner Untersuchungen über *arsen- und phosphorhaltige Verbindungen von Alkoholradicalen* ausgeführt, über welche wir hier nach den vorläufig veröffentlichten kurzen Anzeigen der Resultate berichten (1).

Bei dem Erhitzen von Jodmethyl mit Arsenzink oder Arsencadmium in zugeschmolzenen Röhren auf 175 bis

(1) Compt. rend. XLIX, 87; Instit. 1859, 280; Rép. chim. pure I, 499; Ann. Ch. Pharm. CXII, 228; J. pr. Chem. LXXIX, 8. Frühere Untersuchungen von Cahours u. Riche vgl. Jahresber. f. 1853, 487; f. 1854, 527 ff.

180° bildet sich unter Verschwinden des Jodmethyls eine grauliche feste Masse, die sich in siedendem Alkohol ziemlich leicht löst. Bei dem Verdunsten dieser Lösung setzen sich farblose Krystalle $C_8H_{12}ZnAsJ_2 = As(C_2H_3)_4J, ZnJ$ oder $C_8H_{12}CdAsJ_2 = As(C_2H_3)_4J, CdJ$ ab. Bei Zusatz der Zinkverbindung zu siedender Kalilauge scheidet sich ein schweres, bei dem Erkalten erstarrendes Oel ab; wird die Masse gepulvert nach tagelangem Stehen an der Luft, so dafs vorhandenes freies Kali zu kohlens. Salz wird, mit wasserfreiem Alkohol behandelt und diese Lösung verdunsten gelassen, so erhält man in Prismen krystallisirendes Jod-Arsenmethylium $Sn(C_2H_3)_4J$. Bei Anwendung von Jodäthyl an der Stelle des Jodmethyls erhält man mit Arsenzink oder Arsencadmium die mit den entsprechenden Methylverbindungen isomorphen Substanzen $C_{16}H_{20}ZnAsJ_2 = As(C_4H_5)_4J, ZnJ$ und $C_{16}H_{20}CdAsJ_2 = As(C_4H_5)_4J, CdJ$. — Freies Arsen giebt mit Jodmethyl oder Jodäthyl in gleicher Weise die Verbindungen $C_8H_{12}As_2J_4 = As(C_2H_3)_4J, AsJ_3$ und $C_{16}H_{20}As_2J_4 = As(C_4H_5)_4J, AsJ_3$. Bei der Behandlung dieser Verbindungen mit heifser concentrirter Kalilauge spalten sie sich in ähnlicher Weise wie die vorstehend besprochenen unter Bildung von arsenigs. Kali, Jodkalium und Jod-Arsenmethylium oder Jod-Arsenäthylium. Dampft man, statt in der oben angegebenen Weise zu verfahren, das Gemenge zur Trockne ein und unterwirft es in einem vorher mit einem indifferenten Gase gefüllten Apparat der Destillation, so geht reines Arsentrimethyl $As(C_2H_3)_3$ oder Arsentriäthyl $As(C_4H_5)_3$ über. — Durch Behandlung des Arsentrimethyls mit Jodäthyl oder des Arsentriäthyls mit Jodmethyl erhält man krystallisirbare, dem Jod-Arsenmethylium oder Jod-Arsenäthylium isomorphe Verbindungen $As(C_2H_3)_3(C_4H_5)J$ und $As(C_4H_5)_3(C_2H_3)J$. — Das reine Arsentrimethyl ist eine farblose, leicht bewegliche, unter 100° siedende Flüssigkeit; es bildet mit Sauerstoff eine krystallisirbare aber sehr zerfliefsliche Verbindung, mit Schwefel eine bei langsamem Verdunsten der wässerigen oder alkoholischen Lö-

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

sung in farblosen Prismen krystallisirende Verbindung, und vereinigt sich auch mit Jod und mit Brom; diese Verbindungen enthalten auf $As(C_2H_3)_3$ 2 Aeq. Sauerstoff, Schwefel, Jod oder Brom.

Krystallisirtes Phosphorzink (erhalten durch Erhitzen von Zink in Phosphordämpfen, die durch einen Wasserstoffstrom zugeführt werden, bis das Zink Nichts weiter aufnimmt) verhält sich gegen Jodmethyl und Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren bei 180° ganz entsprechend, wie das Arsenzink, und bildet ähnliche, durch Ausziehen des Röhreninhalts mit siedendem Alkohol und Umkrystallisiren des beim Eindampfen dieser Lösung sich Ausscheidenden aus verdünntem Alkohol in amberfarbigen Krystallen zu erhaltende Producte. Bei der Behandlung der letzteren mit heifser Kalilauge scheiden sich schwere, bei dem Erkalten erstarrende Oele ab, deren Lösungen in Alkohol farblose Nadeln von Jod-Phosphomethylium $P(C_2H_3)_4J$ oder Jod-Phosphäthylium $P(C_4H_5)_4J$ geben. Bei der Destillation zersetzen sich diese Producte auch, und Trimethylphosphin oder Triäthylphosphin geht über. Letztere Flüssigkeiten erhitzen sich beim Mischen mit Jodmethyl oder Jodäthyl stark und bilden wieder Jod-Phosphomethylium oder Jod-Phosphäthylium.

Jodmethyl und Jodäthyl wirken, wenn in zugeschmolzenen Röhren mit reinem Antimon oder der Verbindung von Antimon und Zink erhitzt, lebhaft darauf ein; die dabei sich bildenden Producte geben bei der Destillation mit Kalihydrat Stibmethyl oder Stibäthyl, aber bei ihrer zähflüssigen Beschaffenheit und der Unmöglichkeit, sie zu reinigen, liefs sich ihre Zusammensetzung nicht ermitteln.

Holzgeist.

S. Cloëz (1) hat die Resultate von Untersuchungen veröffentlicht, welche er über die Einwirkung des Broms

(1) Compt. rend. XLVIII, 642; Instit. 1859, 122; Rép. chim. pure I, 303; Ann. Ch. Pharm. CXI, 178; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 323.

und des Chlors auf Holzgeist ausgeführt hat. Läfst man zu reinem Holzgeist, welcher sich in einer tubulirten Retorte befindet, mittelst einer bis an den Boden der letzteren reichenden, unten verengten Trichterröhre allmälig Brom zufliefsen, so erfolgt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung heftige Einwirkung, und in der gut abgekühlten Vorlage verdichtet sich eine saure, unveränderten Holzgeist und Brommethyl in Lösung enthaltende Flüssigkeit, während Dämpfe von Bromwasserstoff und einem stark zum Thränen reizenden Körper entweichen. Ist, unter Anwendung von 10 bis 12 Th. Brom auf 1 Th. Holzgeist, die Einwirkung vollendet, so zeigt sich die Flüssigkeit in der Retorte in zwei Schichten geschieden, deren obere aus gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure besteht. Die untere Schichte ist das hauptsächlichste Product der Operation; sie ist eine amberfarbige ölige Flüssigkeit, welche, nach mehrmaligem Waschen mit destillirtem Wasser der Luft ausgesetzt, bald zu einer aus farblosen Krystallen bestehenden Masse erstarrt. Zur vollständigen Reinigung der letzteren von dem bereits erwähnten flüchtigen, zum Thränen reizenden Körper wird dieselbe zwischen Fliefspapier ausgeprefst und aus heifsem 95 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält grofse farblose rhombische, durch vierflächige Pyramiden zugespitzte Prismen, welche mit Bromal isomer sind; Cloëz benennt das neue Product, welchem als Formel $C_4HBr_3O_2$ oder ein Multiplum davon zukommt, *Parabromalid* und giebt für die Bildung desselben die Gleichung : $2 C_2H_4O_2 + 8 Br = C_4HBr_3O_2 + 2 HO + 5 HBr$. Das Parabromalid hat das spec. Gew. 3,107; es schmilzt bei 67°; gegen 200° beginnt es sich unter Ausscheidung von Brom und Bromwasserstoff zu zersetzen und bei noch höherer Temperatur wird es vollständig unter Hinterlassung eines reichlichen Rückstandes von Kohle zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in starkem Alkohol und in Chloroform. Durch verdünntes wässeriges Kali wird es, wie das isomere Bromal, zu ameisens. Salz

Holzgeist. und Bromoform zersetzt. Alkoholische Lösung von Ammoniak wirkt in der Kälte auf es ähnlich ein wie Kali, aber in geschlossenen Röhren bei 100° bewirkt sie in complicirterer Weise Zersetzung, sofern dann die Flüssigkeit außer ameisens. Ammoniak auch die bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromoform entstehenden Producte enthält und ein braunes Pulver, anscheinend unreines Cyanhydrin, suspendirt bleibt. — Chlor wirkt auf Holzgeist, wenn dieser möglichst rein und namentlich vollkommen wasserfrei ist, ganz ähnlich wie Brom ein, unter Bildung einer mit dem Chloral isomeren Substanz, des *Parachloralids*, Ausscheidung von Wasser und Entwickelung von Chlorwasserstoff, welchem etwas Chlormethyl beigemischt ist. Das Chlor wird durch den Holzgeist sofort absorbirt und die Einwirkung erfolgt so heftig, daſs manchmal Explosionen entstehen; die Einwirkung muſs in zerstreutem Lichte vor sich gehen und ist anfangs durch Abkühlen zu mäſsigen, während zuletzt die die Flüssigkeit enthaltende Retorte erhitzt wird, so daſs das Product in einem Strome von Chlorgas überdestillirt. Die mit Chlor gesättigte ölige Flüssigkeit wird mit einem gleichen Volume concentrirter Schwefelsäure gemischt und nach 24stündiger Berührung mit der letzteren über Bleioxyd in einem Strome von trockenem Kohlensäuregas destillirt. Das Parachloralid ist eine dem Chloral ähnliche Flüssigkeit von 1,5765 spec. Gew. bei 14°; es siedet bei 182° und verflüchtigt sich fast ohne Rückstand; es riecht erstickend, dem gechlorten Ameisensäureäther $C_6Cl_6O_4$ ähnlich; es unterscheidet sich von dem Chloral durch seine Unlöslichkeit in Wasser und seinen viel höher liegenden Siedepunkt; zu fixen Alkalien und alkoholischem Ammoniak verhält es sich dem Parabromalid entsprechend. Cloëz vermuthet, daſs die Formel $C_4HCl_3O_2$ für das Parachloralid 2 Vol. Dampf repräsentire und für es die verdoppelte Formel anzunehmen sei (die Bestimmung der Dampfdichte blieb wegen beginnender Zersetzung unsicher), und daſs zwischen dem Chloral und

dem Parachloralid oder dem Bromal und dem Parabromalid dieselbe Beziehung bestehe wie zwischen dem gewöhnlichen Aldehyd und einer seiner isomeren Modificationen. Holzgeist.

Bezüglich der Einwirkung des Chlors im Entstehungszustande auf Holzgeist hat Riche (1) Folgendes mitgetheilt. Wird der electrische Strom durch eine Mischung gleicher Volume Holzgeist und gewöhnlicher Salzsäure geleitet, so erfolgt sogleich Einwirkung und Entwickelung eines die Augen stark angreifenden Dampfes; doch geht die Einwirkung nur langsam vor sich und erst nach 6 bis 8 Stunden scheidet sich unten in der Flüssigkeit ein Oel in geringer Menge ab. Wird das gewaschene Oel destillirt, so steigt der Siedepunkt von 80 bis 200°, scheint indessen bei etwa 118° einige Zeit annähernd stationär zu sein. Die hier übergehende Flüssigkeit greift die Augen heftig an, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, von 1,23 spec. Gew., ohne Einwirkung auf Reagenspapiere, unzersetzt destillirbar; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel des einfach-gechlorten Aldehyds $C_4H_3ClO_2$, aber während sich für diese Formel und eine Condensation auf 4 Vol. die Dampfdichte zu 2,70 berechnet, wurde dieselbe für jene Substanz bei 189 bis 202° = 4,39 bis 4,29 gefunden.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist vgl. auch S. 351.

Sumpfgas, welches durch wasserfreie Schwefelsäure unter gewöhnlichem Druck nicht verändert wird (2), bleibt nach Carius' Versuchen (3) auch bei dem Erhitzen mit einer Mischung von gleichen Volumen wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat in zugeschmolzenen Gefäfsen auf 150° unverändert. Aethylwasserstoff verhält sich ebenso. Methylwasserstoff (Sumpfgas).

(1) Bull. de la soc. chim. de Paris, séance du 15 Avril 1859; Ann. Ch. Pharm. CXII, 322. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 514. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXI, 112.

Cyanmethyl. Nach O. Hesse (1) wird Cyanmethyl (Acetonitril) durch fein zerriebenes Cyanquecksilber unter unbedeutender Wärmeentwickelung aufgenommen, und bei Ueberschufs des ersteren entsteht eine krystallinische Masse, die nach sehr langem Stehen in gutverschlossenem Gefäfse rectanguläre Blättchen erkennen läfst. Diese Verbindung zersetzt sich bei Zutritt feuchter Luft sehr rasch unter Verlust des Cyanmethyls, in gleicher Weise auch beim Verweilen im Exsiccator; sie scheint $C_4H_3N + 4HgCy$ zu sein.

Jodoform. Von der Betrachtung geleitet, dafs nach Williamson's und Kay's Untersuchungen (2) in dem Chloroform ein Radical C_2H angenommen werden kann, versuchte Hlasiwetz (3), ob dieses Radical eine der Schwefelcyanverbindung des Allyls C_6H_5 homologe Verbindung geben möge. Versuche mit Jodoform ergaben, dafs dieses mit Schwefelcyankalium in alkoholischer Lösung sich bei tagelangem Sieden derselben nicht verändert, während bei zweitägigem Erhitzen dieser Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° vollständige Zersetzung eintritt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht dann ein Gas, und bei der Destillation der vom ausgeschiedenen Jodkalium getrennten Flüssigkeit geht ein scharf nach Rettig riechendes Destillat über, das sich mit Wasser milchig trübt und farblose Oeltröpfchen ausscheidet, während jedoch der gröfsere Theil dieses Oels in dem wässerigen Alkohol gelöst bleibt; mit Ammoniak vereinigt sich dieses Oel nicht mit derselben Leichtigkeit wie Senföl zu einer krystallinischen Verbindung.

Chlorpikrin. Die Betrachtung des Chlorpikrins $C_2Cl_3NO_4$ als eines Derivats der Methylreihe, der Nitroverbindung des drei-

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 202; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 388; Chem. Centr. 1859, 624. — (2) Jahresber. f. 1854, 560. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXII, 184.

fach-gechlorten Methyls, liefs L. Geifse (1) versuchen, ob es sich durch Reductionsmittel in Trichlormethylamin $C_2Cl_3NH_2$ überführen lasse. Bei Behandlung desselben mit Eisenfeile und Essigsäure (die Einwirkung ist, wenn Essigsäure in kleinen Portionen zu einem innigen Gemische von Chlorpikrin und Eisenfeile gesetzt wird, anfangs ziemlich heftig, dann schwächer und mufs zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt werden) wie auch bei der Einwirkung von Eisenvitriol und überschüssiger Kalilauge wurde indessen immer nur Methylamin erhalten ($C_2Cl_3NO_4 + 12H = C_2H_5N + 3HCl + 4HO$). — Weiter hat Geifse die Untersuchung begonnnen, ob das Chlorpikrin bei Behandlung mit saurem schwefligs. Ammoniak vielleicht, ähnlich wie Nitronaphtalin und Nitrotoluol sich verhaltend, das Ammoniaksalz der Trichlormethylamidschwefelsäure $C_2Cl_3H_2NS_2O_6$ gebe. Bei Zusatz von festem saurem schwefligs. Ammoniak, das zur Verhütung des Sauerwerdens mit etwas kohlens. Ammoniak versetzt war, zu einer alkoholischen Lösung von Chlorpikrin erfolgte sogleich Einwirkung, und bei weiterem Behandeln der Mischung nach dem von Hilkenkamp (2) befolgten Verfahren wurde zuletzt das Ammoniaksalz einer schwefel- und chlorhaltigen Säure erhalten, das indessen von beigemengtem Chlorammonium nicht vollständig zu befreien war. Ein möglichst reines Salz dieser Säure liefs sich am besten darstellen durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von verhältnifsmäfsig wenig Chlorpikrin in nicht allzu concentrirter alkoholischer Kalilauge, bis das Alkali gerade neutralisirt war (in diesem Zeitpunkt tritt blutrothe Färbung der Flüssigkeit ein; bei etwas längerem Einleiten von schwefliger Säure erfolgt unter

Chlorpikrin.

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 282; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 495; Chem. Centr. 1859, 598; Rép. chim. pure I, 384. — (2) Jahresber. f. 1855, 638.

gelber Färbung der Flüssigkeit und starker Erhitzung so heftige Reaction, dafs die gesuchte Säure wieder zerstört wird), Eindampfen der rothen, von ausgeschiedenem schwefligs. Kali und Chlorkalium abfiltrirten Flüssigkeit im leeren Raum über Schwefelsäure, und wiederholtes Umkrystallisiren der sich bildenden röthlich-braunen Krystallmasse aus wasserfreiem Alkohol. Wird die alkoholische Lösung dieses Kalisalzes mit concentrirter wässeriger Kupfervitriollösung versetzt und die von ausgeschiedenem schwefels. Kali und schwefels. Kupferoxyd abfiltrirte Lösung im leeren Raum concentrirt, so erhält man das Kupferoxydsalz jener Säure, welches in grünlichen Tafeln krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und im festen Zustande wie in Lösung beim Erhitzen auf 80° unter Bildung von schwefels. Salz zersetzt wird; eine Analyse dieses Salzes wurde nicht ausgeführt.

Trichlormethylschweflige Säure. Das Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure löst sich nach Carius (1) in reinem Amylalkohol bei dem Erwärmen sehr reichlich und krystallisirt, wenn das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt wurde, beim Erkalten gröfstentheils wieder aus. Beim Kochen der Lösung aber entwickelt sich Chlorwasserstoff, und nach mehrtägigem Kochen in einem mit aufsteigendem Kühlrohr und aufgesetztem Trockenrohr versehenen Kolben ist die darin enthaltene stark braungefärbte ölige Flüssigkeit ein Gemische von schwefligs. Trichlormethylamyl und Amylalkohol nebst kleinen Mengen trichlormethylschwefliger Säure und etwas Chlorwasserstoff (die Bildung von Chloramyl war nicht wahrzunehmen). Wird diese Flüssigkeit zur Befreiung von den sie färbenden kohligen Substanzen in einem raschen Strome von Kohlensäure destillirt (dabei wird viel von ihr zersetzt) und das nun farblose Destillat durch längeres Erwärmen auf 130° im Kohlensäurestrom oder

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 36; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 188; Rép. chim. pure II, 122.

zweckmäfsiger durch wiederholtes Mischen mit dem doppelten Volum starken Weingeists und Abscheiden mittelst eines dem des Alkohols gleichen Volums Wasser von Amylalkohol (der dann im verdünnten Weingeist gelöst bleibt) befreit, so erhält man das *schwefligs. Trichlormethylamyl* $C_2Cl_3, C_{10}H_{11}, S_2O_6$ als eine farblose ölartige, erst bei gelindem Erwärmen schwach nach Amylalkohol riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit. Diese Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen für sich schon gegen 150° unter brauner Färbung, kommt bei höherer Temperatur ins Sieden und liefert neben Amylalkohol und schwefliger Säure übelriechende Dämpfe und wahrscheinlich Einfach-Chlorkohlenstoff, unter Zurücklassung von viel Kohle; sie kann mit Wasser ohne erhebliche Zersetzung gekocht werden; beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung giebt sie Amylalkohol und trichlormethylschwefligs. Kali nebst kleinen Mengen von schwefligs. Salz; mit Phosphorsuperchlorid erwärmt giebt sie Phosphoroxychlorid, Chloramyl und das Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure ($C_2Cl_3, C_{10}H_{11}, S_2O_6 + PCl_5 = C_2Cl_3, S_2O_4, Cl + C_{10}H_{11}Cl + PO_2Cl_3$). Trichlormethylschweflige Säure.

Von einer Untersuchung Pouillet's über das spec. Gew. des wasserfreien Alkohols und der Mischungen desselben mit Wasser, und über ein neues Verfahren der Graduirung von Aräometern sind uns durch eine kurze Anzeige (1) nur die Resultate im Allgemeinen bekannt geworden. Pouillet fand das spec. Gew. von wasserfreiem Alkohol, welchen Fremy bereitet hatte, bei 15° (gegen Wasser von derselben Temperatur als Einheit) übereinstimmend mit Gay-Lussac's Bestimmung = 0,7947. Bezüglich der Mischungen aus Alkohol und Wasser fand er, dafs Lowitz', Gay-Lussac's und Blagden u. Gilpin's Angaben gehörig reducirt so mit einander übereinstimmen, um neue Experimentaluntersuchungen über diesen Alkohol.

(1) Compt. rend. XLVIII, 929; Instit. 1859, 167.

Alkohol. Gegenstand ihm als unnöthig erscheinen zu lassen. — Auf dieselben Angaben ist auch Kupffer's *Spiritometer* (1) begründet, welches aus 3 Aräometern besteht, mittelst deren man für wässerigen Weingeist bei 15°,5 direct, bei anderen Temperaturen unter Anwendung einer leicht ausführbaren Correction erfährt, wieviel Liter eines als Normal-Spiritus betrachteten Weingeists, von welchem 1 Liter bei der Normaltemperatur 0,954876 Kilogrm. wiegt, in 100 Liter jenes Weingeists enthalten sind.

Schnidaritsch (2) hat die spec. Wärme des Alkohols und der Mischungen desselben mit Wasser bestimmt; im Folgenden ist angegeben, aus wieviel Volumtheilen Alkohol (*V.A.*) und Wasser (*V.W.*) die Mischungen bereitet waren; die Bestimmungen der spec. Wärme wurden für das Temperaturintervall zwischen 70-76° und 18-26° ausgeführt :

Alkohol	0,6219	5 *V.A.* : 5 *V.W.*	0,9230
9 *V.A.* : 1 *V.W.*	0,7178	4 „ : 6 „	0,9482
8 „ : 2 „	0,7784	3 „ : 7 „	0,9732
7 „ : 3 „	0,8198	2 „ : 8 „	0,9829
6 „ : 4 „	0,8456	1 „ : 9 „	0,9897.

T. P. Dale und J. H. Gladstone (3) haben die Brechungsindices für Alkohol (sowie auch für Methyl-, Amyl-, Capryl-, Phenyl- und Cresylalkohol, Aether, Cassiaöl, Schwefelkohlenstoff und Wasser) für die verschiedenen Strahlen des Spectrums bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 50° bestimmt.

Nach Berthelot (4) entsteht bei der Zersetzung des Alkohols und des Aethers bei Rothglühhitze auch ein gasförmiger Kohlenwasserstoff C_4H_2, dessen Eigenschaften denen des Aethylens ähnlich seien. Wir besprechen im

(1) Compt. rend. XLIX, 851. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXVIII, 39. — (3) Phil. Trans. f. 1858, 887; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LVIII, 117; Anzeige der Resultate Phil. Mag. [4] XVII, 222; N. Arch. ph. nat. IV, 368; Instit. 1859, 385. — (4) Instit. 1859, 410.

folgenden Jahresberichte, was 1860 über diesen Kohlenwasserstoff Specielleres mitgetheilt wurde. Alkohol.

F. d'Arcet (1) hatte 1836 angegeben, daſs bei der Einwirkung von Arsensäure auf Alkohol sich eine Aethylarsensäure bilde; auf Unwahrscheinlichkeiten in d'Arcet's Angaben hatte bereits L. Gmelin (2) aufmerksam gemacht. H. Schiff (3) erhielt, mochte er Arsensäure in 80procentigem oder fast wasserfreiem Alkohol lösen und die Lösung nach mehrstündigem Erhalten bei 60 bis 70° bei gelinder Wärme abdunsten bis kein Entweichen von Alkoholdämpfen mehr bemerkbar war, oder auch Arsensäure in Alkoholdampf zerflieſsen lassen, aus der syrupartigen Flüssigkeit nach dem Verdünnen derselben bei dem Sättigen mit kohlens. Baryt nur arsens. Baryt und kein Barytsalz mit Gehalt an organischer Substanz.

Carius (4) hat in einer Abhandlung über die äquivalente Ersetzung von Sauerstoff durch Schwefel namentlich die bei der Einwirkung von Phosphorsupersulfid PS_5 auf Alkohol entstehenden Producte beschrieben. Kekulé (5) hatte angegeben, hierbei entstehe neben Phosphorsäure Mercaptan; Carius fand den Vorgang anders. Bei wiederholten Versuchen erhielt er bei dieser Einwirkung nur sehr geringe Mengen von Mercaptan; dagegen entwickelte sich stets, selbst bei sorgfältigstem Fernhalten alles Wassers, Schwefelwasserstoff, beim Erwärmen der klaren dickflüssigen Lösung im Wasserbade destillirte ebenfalls keine Spur Mercaptan, und erst beim Erhitzen auf eine weit höhere Temperatur ging unter heftigem Aufschäumen der Masse, unter Rückständigbleiben von Phosphorsäure und Schwefel, ein groſses Volum einer gelblichen Flüssigkeit

(1) J. chim. méd. XII, 11; Ann. Ch. Pharm. XIX, 202. — (2) Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 770. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXI, 370; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 125. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXII, 190; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 129; J. pr. Chem. LXXIX, 375; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 108. — (5) Jahresber. f. 1854, 436.

Alkohol. über, die sich durch fractionirte Destillation zu Mercaptan (nur wenig betragend), Einfach-Schwefeläthyl (bei 91 bis 92° siedend) und Zweifach-Schwefeläthyl (unter 748,2mm Druck constant bei 151 bis 151°,5 siedend) zerlegen liefs. Die Einwirkung des Phosphorsupersulfids auf Alkohol ist nach Carius der der wasserfreien Phosphorsäure vergleichbar und erfolgt entsprechend der Gleichung (die Formeln nach der älter üblichen Weise geschrieben) :

$$5\,C_4H_6O_2 + 2\,PS_5 = 4\,SH + 2\,C_4H_5O, HO, PS_2O_3 + 3\,C_4H_5O, PS_4O$$

Diäthylsulfophosphorsäure — Disulfophosphors. Aethyl.

Die beiden genannten Producte erhält man bei dieser Einwirkung in sehr erheblichen Mengen und mit Leichtigkeit rein. — Die *Diäthylsulfophosphorsäure* ist eine zähe ölartige, stark sauer und zugleich bitter schmeckende Flüssigkeit, die sich in verdünnter wässeriger oder alkoholischer Lösung ohne Zersetzung kochen läfst, bei starkem Erhitzen aber Mercaptan (und Schwefeläthyl?) unter Zurücklassung von Phosphorsäure giebt. Sie bildet eine Reihe sehr beständiger Salze, von welchen das Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Baryum-, Calcium- und Bleisalz leicht in Wasser, zugleich aber in wasserfreiem Alkohol und sogar in Aether löslich sind; das Silbersalz ist fast unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; das Silber-, das Blei- und das Zinksalz scheiden sich bei raschem Verdunsten ihrer Lösungen in öligen Tropfen aus, die lange zähe bleiben bis sie bei Berührung mit einem harten Körper krystallinisch erstarren. Die Säure und ihre Salze sind geruchlos. — Das *disulphophosphors. Aethyl* (Carius giebt der Säure desselben die Bezeichnung Disulfophosphorsäure, weil in ihr 2 Θ der Phosphorsäure durch 2 S ersetzt sind) ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von (namentlich bei gelindem Erwärmen) gewürzhaftem und zugleich etwas knoblauchartigem Geruche, mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destillirbar. Es giebt bei Behandlung mit alkoholischem Kalium- oder Ammoniumsulf-

hydrat neben Mercaptan die Salze einer neuen Säure, der *Diäthyldisulfophosphorsäure* $2C_4H_5O, HO, PS_4O$ (entsprechend der Gleichung : $3C_4H_5O, PS_4O + KS, HS = 2C_4H_5O, KO, PS_4O + C_4H_6S_2$; die neue Säure gleicht bezüglich der äufseren Eigenschaften und der Löslichkeit sehr der Diäthylsulfophosphorsäure, und Dasselbe gilt für die Salze; die freie Säure wird aus dem disulfophosphors. Aethyl durch Erhitzen desselben mit Mercaptan in zugeschmolzener Röhre als eine durchsichtige farblose amorphe, in gelinder Wärme zähflüssige Masse erhalten) und bei Behandlung mit Alkoholen Diäthylsulfophosphorsäure und eine Aethyl und das Radical des angewendeten Alkohols enthaltende Schwefelverbindung (z. B. mit Amylalkohol : $3C_4H_5O, PS_4O + C_{10}H_{12}O_2 = 2C_4H_5O, HO, PS_2O_3 + (C_4H_5)(C_{10}H_{11})S_2$; über gemischte Sulfoäther, die in dieser Art entstehen, wird Carius später Mittheilung machen). — *Tetrasulfophosphors. Aethyl*, wie Carius eine nach der älteren Schreibweise der Formeln durch $3C_4H_5S, PS_5$ auszudrückende Verbindung bezeichnet, entsteht in erheblicher Menge bei der Einwirkung von Phosphorsupersulfid auf Mercaptan oder besser Quecksilbermercaptid, und zwar ohne Bildung secundärer Producte, entsprechend der Gleichung : $5C_4H_5HgS_2 + 2PS_5 = 4HgS + 2C_4H_5S, HgS, PS_5 + 3C_4H_5S, PS_5$; nach beendigter Einwirkung und Erkalten hat man eine ölige gelbe Flüssigkeit, die das überschüssige Mercaptan und das tetrasulfophosphors. Aethyl enthält, und eine gelbbraune Ausscheidung von Schwefelquecksilber und glänzenden kurzen Säulchen eines Quecksilbersalzes, wohl von der eben angegebenen Zusammensetzung (dieses Quecksilbersalz liefs sich nicht isoliren; es löst sich in siedendem wasserfreiem Alkohol, aber unter Mercaptanentwickelung, und bei dem Erkalten der Lösung setzt sich das Salz $2C_4H_5O, HgO, PS_4O$ in langen silberglänzenden zugespitzten Säulchen ab). Das tetrasulfophosphors. Aethyl ist eine dem disulfophosphors. Aethyl ähnliche aber leichter zersetzbare ölartige hellgelbe

Flüssigkeit, giebt mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat das Kaliumsalz der Diäthyltetrasulfophosphorsäure, mit Kalihydrat aber ein neues Kaliumsalz, wahrscheinlich das der Diäthyltrisulfophosphorsäure.

Aether-Natron. Wie Geuther (1) erhielt auch Lieben (2) bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Aether-Natron (Natriumalkoholat) ameisens. Natron, aber übereinstimmend mit Wanklyn (3) fand auch er, daſs dabei keineswegs Aethylengas frei wird und schreibt auch er die Bildung von Ameisensäure auf Rechnung der selbst bei gröſster Vorsicht nicht zu vermeidenden Anwesenheit von etwas Wasser oder Natronhydrat.

Beilstein (4) untersuchte die Einwirkung verschiedener Aetherarten und der Kohlensäure auf Aether-Natron. Während nach Williamson's Versuchen bei der Einwirkung von Chloräthyl oder Jodäthyl auf Aether-Natron gewöhnlicher Aether entsteht, wirken die Aether organischer Säuren auf Aether-Natron ein ohne daſs eine Spur gewöhnlichen Aethers sich bildet. Bei dem Zusatz von essigs. Aethyl zu einer Lösung von Aether-Natron entsteht alsbald ein weiſser oder etwas gelblicher gelatinöser Niederschlag, welcher, wenn man ihn durch Abfiltriren und Auspressen zu isoliren versucht, nur essigs. Natron hinterläſst; das Filtrat enthält nur essigs. Aethyl und Alkohol. Beilstein vermuthet, daſs bei der Einwirkung des essigs. Aethyls auf Aether-Natron, die ohne Gasentwickelung oder Bildung secundärer Producte vor sich geht, zunächst diese beiden Substanzen zu einer sehr wenig beständigen Verbindung zusammentreten, welche Wasser mit Begierde an-

(1) Jahresber. f. 1858, 400. — (2) Rép. chim. pure I, 378; Ann. Ch. Pharm. CXII, 326. — (3) Jahresber. f. 1858, 400 (die Abhandlung findet sich auch Phil. Mag. [4] XVIII, 391; Chem. Gaz. 1859, 238; Chem. Centr. 1859, 637). — (4) Bull. soc. chim. du 8 Févr. 1859; Compt. rend. XLVIII, 960; Ann. Ch. Pharm. CXII, 121; J. pr. Chem. LXXVIII, 344; Chem. Centr. 1859, 718.

zieht und dabei zu Alkohol und essigs. Natron zerfällt ($C_4H_5NaO_2 + C_8H_8O_4 + 2HO = 2C_4H_6O_2 + C_4H_3NaO_4$). Als die Einwirkung bei möglichstem Luftabschlufs eingeleitet und der Ueberschufs von Alkohol (aus der Lösung des Aether-Natrons) und essigs. Aethyl in einem Strom von trockener Luft verjagt wurde, blieb ein bei 100° geschmolzener, beim Erkalten erstarrender brauner, 24,5 pC. Natrium enthaltender Rückstand, bei dessen Mischung mit Wasser starke Erwärmung und Bildung von Alkohol eintrat. — Bei dem Zusatz von benzoës. Aethyl zu Aether-Natron entstand eine gelbe Masse, die bei dem Auspressen benzoës. Natron hinterliefs. Oxals. Aethyl giebt mit einer Lösung von Aether-Natron einen gelben gelatinösen Niederschlag. Salpeters. Aethyl giebt mit Aether-Natron keinen Niederschlag, aber bei 1- bis 2stündigem Erhitzen beider Substanzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° bräunt sich die Flüssigkeit, salpeters. Natron scheidet sich ab und beim Oeffnen der Röhre macht sich die Bildung von Aether bemerklich. — Bei dem Einleiten von trockenem Kohlensäuregas in eine Lösung von Aether-Natron scheidet sich sofort äthylkohlens. Natron als weifser Niederschlag aus, und Beilstein empfiehlt zur Darstellung dieses Salzes dieses Verfahren. Aether-Natron.

H. Schiff (1) hat Versuche über Mischungen von Aether mit Wasser und mit Alkohol angestellt. Eine bei 12° gesättigte Lösung von Aether in Wasser ergab das spec. Gew. 0,983; aus dem spec. Gew. des Aethers zu 0,729 und Boullay's Angabe, dafs das Wasser $^1/_{14}$ Aether aufnehmen könne, berechnet sich das spec. Gew. jener Lösung zu 0,982. Bei höherer Temperatur ist der Aether weniger in Wasser löslich. Mischungen von Aether (spec. Gew. 0,729) und Alkohol (spec. Gew. 0,809) ergaben bei P pC. Alkohol die spec. Gewichte S : Aether.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 373; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 124; Rép. chim. pure I, 591.

Aether.

P	10	30	40	60	70	90
S	0,737	0,756	0,765	0,779	0,786	0,801,

aus welchen Bestimmungen Schiff die Interpolationsformel :

$$\dot{S} = 0,809 - 0,000733\ P - 0,00000111\ P^2$$

ableitet.

Geleitet durch die Betrachtung, dafs der durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aldehyd erhaltene, und als Aethylidenoxychlorür bezeichnete Körper (1) nach der für ihn gefundenen Formel $C_8H_8Cl_2O_2$ sich als ein Chlorsubstitutionsproduct des gewöhnlichen Aethers ansehen läfst, untersuchte Lieben (2), ob diese Verbindung sich auch bei der Einwirkung von Chlor auf Aether bilde. Als wasserfreies Chlorgas durch gut abgekühlten Aether, bis es auch bei 20 bis 30° nicht mehr einzuwirken schien, geleitet, dann die Flüssigkeit destillirt und das bei 140 bis 147° Uebergehende besonders aufgesammelt wurde, erhielt Lieben eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Aethylidenoxychlorürs $C_8H_8Cl_2O_2$, aber wesentlich verschiedenen Eigenschaften (3). Das neue Product, welches auch mit dem nach d'Arcet (4) bei der Einwirkung von Chlor auf rohes ölbildendes Gas entstehenden Chlorätheral isomer ist, ist eine farblose, stechend riechende, mit heller grüngesäumter Flamme brennende Flüssigkeit von 1,174 spec. Gew. bei 23°, welche gegen Lackmuspapier neutral reagirt (der auf das blaue Papier damit gemachte Fleck röthet sich aber an der Luft rasch), bei der Destillation theilweise Zersetzung erleidet, durch Wasser unvollständig unter Bildung eines Silberoxyd reducirenden, vermuthlich mit Aldehyd isomeren Körpers zersetzt wird, während bei

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 291. — (2) Compt. rend. XLVIII, 647; Rép. chim. pure I, 304; Ann. Ch. Pharm. CXI, 121; Chem. Centr. 1859, 335. — (3) Das bei der Destillation des Rohproducts unterhalb 140° Uebergehende war ein Gemische derselben Flüssigkeit mit unverändertem Aether. — (4) Ann. ch. phys. [2] LXVI, 108; Ann. Ch. Pharm. XXVIII, 82.

Einwirkung von wässeriger Kalilauge sich der letztere Körper zu Alkohol und Essigsäure zu spalten scheint (Lieben giebt vermuthungsweise die Gleichungen : $C_8H_8Cl_2O_2 + 2HO = C_8H_8O_4 + 2HCl$ und $C_8H_8O_4 + KO, HO = C_4H_6O_2 + C_4H_3KO_4$).

Jodäthyl. Nach Schlagdenhauffen (1) wird bei der Einwirkung von Jodäthyl, Jodmethyl oder Jodamyl auf die Schwefelcyanverbindungen der Alkali-, Erd- oder schweren Metalle in zugeschmolzenen Röhren bei 100 bis 160° Schwefelcyanäthyl oder die entsprechende Methyl- oder Amylverbindung gebildet; nur das Schwefelcyanquecksilber scheine sich mit den Jod-Aetherarten nicht in so einfacher Weise umzusetzen, sondern neue, noch genauer zu untersuchende Producte entstehen zu lassen. — Eine weitere Mittheilung Schlagdenhauffen's (2) betrifft die Einwirkung des Jodäthyls auf die Salze verschiedener organischer Säuren. Die essigs. Salze von Kali, Baryt, Blei, Quecksilber und Silber werden bei dem Erhitzen mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 200° zersetzt, unter Bildung von Jodmetall und essigs. Aethyl. Auf die ameisens. Salze dieser Metalle wirkt Jodäthyl weniger leicht ein; die wechselseitige Einwirkung wird durch die Anwesenheit einer gewissen Menge Alkohol begünstigt. Auch die oxals. Salze bilden unter denselben Umständen Jodmetall, aber das zweite Product der Einwirkung, oxals. Aethyl, kann sich nicht bilden, da bei der hohen Temperatur des Versuches die Oxalsäure zu Kohlenoxyd und Kohlensäure zersetzt wird; die Röhren zerplatzen beim Oeffnen mit heftiger Detonation.

(1) Ann. ch. phys. [3] LVI, 297; Compt. rend. XLVIII, 331; J. pr. Chem. LXXVII, 32; im Ausz. Instit. 1859, 61; Ann. Ch. Pharm. CX, 256. — (2) Compt. rend. XLVIII, 576; J. pr. Chem. LXXVIII, 350; im Ausz. Instit. 1859, 101; Rép. chim. pure I, 305; Ann. Ch. Pharm. CXI, 384.

Essigs. Aethyl.

Ueber die Darstellung des Essigäthers und die Prüfung desselben (auch die des gewöhnlichen Aethers) durch Ermittelung der Löslichkeit in Wasser hat B. Hirsch (1) Mittheilungen gemacht.

Schillerup (2) erhielt durch Einleiten von Chlor in essigs. Aethyl im Schatten, erst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei Erwärmung im Wasserbade bis zum Sieden desselben und bis das Chlor bei dieser Temperatur unabsorbirt entwich, eine Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung destillirbar war, aber aus welcher sich durch fractionirte Rectification kein Product von constantem Siedepunkt darstellen liefs. Die zwischen 100 bis 140° übergehenden Portionen betrachtet Schillerup als Gemische der drei ersten Chlorsubstitutionsproducte des essigs. Aethyls; bei Einwirkung eines Brei's von Barythydrat und Barytwasser auf diese Portionen findet Zersetzung derselben statt, und bei der Destillation gehen Chloroform und essigs. Aethyl über, während im Rückstand Chlorbaryum, ameisens. Baryt und eine grofse Menge einer schwarzen theerartigen Substanz enthalten sind. Eine bei 175 bis 180° übergehende Portion des Destillats des Rohproducts betrachtet Schillerup als ein Gemische von Dichloracetal und Trichloracetal, und die Bildung dieser Körper als beruhend auf einer Verunreinigung des angewendeten essigs. Aethyls mit Alkohol.

Schlagdenhauffen (3) hat die Einwirkung des Chlorkalks auf essigs. Aethyl und mehrere zusammengesetzte Aetherarten untersucht. Essigs. Aethyl und essigs. Methyl, weins. Aethyl und weins. Methyl, ameisens. Aethyl, salpetrigs. Aethyl, oxals. Aethyl und oxals. Methyl, benzoës. Aethyl werden durch ein Gemenge von Chlorkalk

(1) Arch. Pharm. [2] C, 268. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 128; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 120; Chem. Centr. 1859, 830; Rép. chim. pure I, 590. — (3) J. pharm. [3] XXXVI, 199.

und Aetzkalk unter Zusatz von Wasser angegriffen und geben Chloroform; die in Wasser löslicheren Aetherarten werden hierbei leichter zersetzt und geben mehr Chloroform, als die weniger löslichen. Chloroform bildet sich auch bei der Einwirkung eines Gemenges von Chlorkalk und Aetzkalk auf äthylschwefels. oder äthylweins. Kalk.

Nach E. Juncadella (1) bildet sich bei etwa 16stündigem Erhitzen einer mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung von salpeters. Aethyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° viel Aethylamin; in geringerer Menge entsteht Aethylamin aus salpeters. Aethyl bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak bei 100°, oder von alkoholischem Ammoniak oder trockenem Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur. Salpeters. Methyl wird bei dem Erhitzen seiner mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung noch viel leichter, unter Bildung von Methylamin, zersetzt, als das salpeters. Aethyl. Juncadella empfiehlt zur Darstellung von Aethylamin oder Methylamin, salpeters. Aethyl oder salpeters. Methyl mit dem 2- bis 3fachen Gewicht gewöhnlichen Alkohols, welcher mit Ammoniak gesättigt ist, zu mischen, die Mischung in einer zur Hälfte davon gefüllten und zugeschmolzenen Glasröhre zwei Tage lang auf 100° zu erhitzen, den Inhalt der Röhre dann mit überschüssiger Kalilauge zu destilliren und die übergehenden alkalischen Dämpfe in Salzsäure aufzufangen, und das salzs. Salz der organischen Base von dem Chlorammonium in bekannter Weise mittelst Alkohol zu trennen. — Clermont (2) hat daran erinnert, daſs er bereits früher (3) die Bildung einer s. g. Alkoholbase (des Aethylamins) bei dem Erhitzen des Aethers einer Sauerstoffsäure (des phosphors. Aethyls)

Salpeters. Aethyl.

(1) Compt. rend. XLVIII, 342; Instit. 1859, 61; Ann. Ch. Pharm. CX, 254; J. pr. Chem. LXXVII, 30. — (2) Compt. rend. XLVIII, 446; Ann. Ch. Pharm. CX, 254; J. pr. Chem. LXXVIII, 378. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 335.

Salpeters. Aethyl. mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren nachgewiesen hatte.

Nach einer weiteren Mittheilung Juncadella's (1) erfolgt beim Erhitzen gleicher Aequivalente Jodkalium und salpeters. Aethyl mit einem gleichen Volum Alkohol in zugeschmolzener Röhre auf 100° Einwirkung, unter deren Producten sich Jod, etwas gewöhnlicher Aether und Jodäthyl fanden; als das Wesentliche des Vorgangs betrachtet Juncadella die Umsetzung von C_4H_5O, NO_5 und KJ zu KO, NO_5 und C_4H_5J, den gewöhnlichen Aether als durch die Einwirkung des Jodäthyls auf den Alkohol gebildet, und auch das Freiwerden von Jod und gasförmigen Producten als auf secundären Zersetzungen beruhend.

Berthelot (2) hat die Einwirkung der Alkalihydrate auf salpeters. Aethyl und salpeters. Methyl untersucht. Er erinnert, dafs er bereits früher (3) bei der Zersetzung des Bromäthyls durch wässeriges Kali die Ausscheidung von Aether, und nicht wie sonst gewöhnlich bei der Einwirkung von Alkalien auf Aetherarten die von Alkohol, nachgewiesen hatte; auch für die Zersetzung der Aether der Salpetersäure durch Alkali hat er nun die Ausscheidung von Aether nachgewiesen. Wird etwas salpeters. Methyl, wenig Wasser und ein Stückchen Kalihydrat über Quecksilber in eine mit letzterem gefüllte und abgesperrte Glasröhre gebracht, so beginnt nach 2 bis 3 Tagen eine Gasentwickelung, welche während einiger Wochen andauert; das sich entwickelnde Gas ist Methyläther, und die Menge desselben wurde = $^5/_6$ von der gefunden, welche sich aus der angewendeten Menge des salpeters.

(1) Compt. rend. XLVIII, 345; Instit. 1859, 61; Ann. Ch. Pharm. CXI, 128; J. pr. Chem. LXXVII, 245. — (2) Compt. rend. XLIX, 212; Instit. 1859, 256; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 446; J. pharm. [3] XXXVII, 429; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 80. — (3) Jahresber. f. 1856, 576.

Methyls theoretisch berechnet. Salpeters. Aethyl leistet der Zersetzung gröfseren Widerstand und giebt je nach den Umständen bald Aether, bald Alkohol; bei Anwendung von sehr verdünnter Kalilösung ist selbst nach 35 stündigem Erhitzen in zugeschmolzener Röhre die Einwirkung noch unvollständig, und es bildet sich dann nur Alkohol; wird hingegen festes Kalihydrat angewendet, so entstehen Alkohol, Aether und in reichlicher Menge eine braune humusartige Substanz. Schwefligs. Aethyl giebt unter denselben Umständen nur Alkohol.

Isäthionsäure.

Kolbe (1) betrachtet die Isäthionsäure als zur isomeren Aethylschwefelsäure (Aetherschwefelsäure) in derselben Beziehung stehend, wie die Milchsäure zur Aetherkohlensäure (vgl. S. 291 f.), die Isäthionsäure nämlich als $HO \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4], O$, sich von $[S_2O_4], O_2$ als durch Eintreten von $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.$ (Oxyäthyl) an die Stelle von O ableitend, und bezeichnet sie mit Rücksicht hierauf als Oxyäthylschwefelsäure. Er theilt vorläufig mit, dafs er durch Destillation von isäthions. Kali mit Phosphorsuperchlorid eine dem s. g. Chlorlactyl (vgl. S. 292) vergleichbare Verbindung $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]Cl$ erhalten hat, aus welcher sich folgende, seinen Ansichten gemäfs benannten Säuren:

$HO \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4], O$	$HO \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4], O$	$HO \cdot (C_4H_5)[S_2O_4], O$
Chloräthylschwefelsäure	Amidoäthylschwefelsäure	Aethylschwefelsäure.

gewinnen liefsen, und dafs die so erhaltene Amidoäthylschwefelsäure *Taurin* ist.

Cyanallyl.

Lieke (2) veröffentlichte Untersuchungen über das Cyanallyl. Bei Versuchen, diese Verbindung durch längeres Erhitzen von Jodallyl mit Cyankalium oder Cyan-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 241; Chem. Centr. 1860, 81. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 316; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 125; J. pr. Chem. LXXIX, 318; Rép. chim. pure II, 128.

Cyanallyl. quecksilber in zugeschmolzenen Röhren auf 100° zu erhalten, wurde kein genügendes Resultat erhalten; die Umsetzung geht hier nur langsam vor sich und gröſsere Mengen Cyanallyl lieſsen sich nicht gewinnen. Bei dem Erwärmen des Gemenges gleicher Aequivalente Cyansilber und Jodallyl auf 100° aber bildet sich bald ein braunes dickflüssiges, beim Erkalten zu einer zähen, fast geruchlosen Masse erstarrendes Oel, welches Lieke für eine den von Henke (1) untersuchten Verbindungen von Nitrilen mit Chlormetallen vergleichbare Verbindung von Cyanallyl mit Jodsilber hält; diese Masse giebt beim Erwärmen für sich kein Cyanallyl, wohl aber bei dem Erwärmen mit Alkohol oder Aether und sehr leicht bei der Destillation nach Zusatz von Wasser. Das in der Vorlage über dem Wasser sich ansammelnde Cyanallyl zeigte, mittelst Chlorcalciums entwässert und rectificirt, einen von 96 bis 106° steigenden Siedepunkt; die Zusammensetzung entsprach der Formel C_8H_5N annähernd, machte aber doch die Anwesenheit einer Verunreinigung wahrscheinlich. Es ist eine leichtbewegliche, wasserhelle, mit der Zeit an der Luft gelb werdende, in Wasser etwas lösliche und durch Salze aus dieser Lösung abscheidbare, mit Weingeist und Aether nach allen Verhältnissen mischbare, höchst unangenehm und durchdringend riechende Flüssigkeit von 0,794 spec. Gew. bei 17°, welche sich zwischen 0 und 95° fast gleichmäſsig im Volumverhältniſs 1 zu 1,136 ausdehnt. — Lieke versuchte noch, das Cyanallyl durch Einwirkung von Kalilauge zu Crotonsäure $C_8H_6O_4$ umzuwandeln, was indessen nicht gelang. Bei dem Kochen des Cyanallyls mit weingeistiger Kalilösung, so daſs das Verdampfende zurückfloſs, trat bald dunklere Färbung und Ammoniakentwickelung ein, nach deren Beendigung bei dem Abdestilliren des Weingeists der Rückstand sich

(1) Jahresber. f. 1858, 328.

in zwei Schichten theilte : eine untere wässerige, die bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Ameisensäure übergehen liefs, und eine obere ölige, deren Untersuchung nicht zu bestimmteren Resultaten führte.

(Phenylwasserstoff) Benzol.

A. H. Church (1) empfiehlt zur Darstellung von reinem Benzol aus Steinkohlentheeröl, das aus letzterem gewonnene käufliche s. g. gereinigte Benzol in wenig überschüssiger rauchender Schwefelsäure in gelinder Wärme zu lösen, die Lösung während einiger Zeit auf dem Wasserbade zu erhitzen, nach dem Abkühlen mit Wasser zu verdünnen, mit Ammoniak schwach zu übersättigen, im Wasserbad zur Trockne einzudampfen, den Rückstand mit Alkohol auszukochen, welcher unter Zurücklassung von schwefels. Ammoniak sulfobenzols. (sulfophenyls.) Ammoniak $C_{12}H_5(NH_4)S_2O_6$ löst, und letzteres der trockenen Destillation zu unterwerfen, wo Benzol übergeht, das nach Behandlung mit starker Kalilauge und Rectification über Kalihydrat ganz rein erhalten wird; dasselbe siedet bei 80°,8, riecht angenehm und ist von dem aus benzoës. Kalk dargestellten Producte kaum zu unterscheiden.

In dieser Mittheilung ist kein Bezug genommen darauf, dafs das leichte Steinkohlentheeröl nach Church auch einen mit dem Benzol isomeren aber bei 97°,5 siedenden, als *Parabenzol* bezeichneten Kohlenwasserstoff enthält (2). Church fand aber, wie er in einem anderen Aufsatze angiebt (3), dafs das Ammoniaksalz der aus Parabenzol und rauchender Schwefelsäure entstehenden Sulfosäure, die mit der Sulfobenzolsäure (Sulfophenylsäure) nur isomer aber nicht identisch ist (4), bei der Destillation in ähnlicher Weise wie das sulfobenzols. Ammoniak, aber unter Freiwerden von Parabenzol (mit dem Siedepunkt 97°,5 und allen es von dem Benzol unterscheidenden Eigenschaften)

(1) Aus d. Chem. News v. 31. Dec. 1859 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 144. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 448. — (3) Phil. Mag. [4] XVIII, 522. — (4) Jahresber. f. 1857, 449.

an der Stelle des Benzols, zersetzt wird. Church knüpft hieran einige Bemerkungen über die bei isomeren Substanzen, namentlich den flüchtigen Oelen $C_{20}H_{16}$ vorkommenden Siedepunktsunterschiede; er vermuthet auch, daſs im leichten Steinkohlentheeröl eine mit dem Toluol isomere, aber nicht wie dieses bei 103°,7 sondern erst bei 119°,5 siedende Flüssigkeit, die als *Paratoluol* zu bezeichnen wäre, enthalten sei.

Um Chlor auf Benzol, Toluol und deren Homologe einwirken zu lassen, erhitzt Church (1) zweifach-chroms. Kali und Salzsäure in einem Kolben, bis eine gelinde Chlorentwickelung beginnt, und gieſst dann den betreffenden Kohlenwasserstoff auf die Oberfläche der Mischung, wo die Einwirkung sehr rasch vor sich geht; ein aufwärts gerichtetes Kühlrohr schützt vor Verlust.

(Trinitrophenol) Pikrinsäure. An rhombischen Krystallen des pikrins. Ammoniaks, der Combination $\infty P \,.\, \infty\breve{P}\infty \,.\, \infty\bar{P}\infty \,.\, \breve{P}\infty$, bestimmte Handl (2) die Neigung $\infty P : \infty P = 111^0 40'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 140^0 42'$.

Hlasiwetz (3) hat die Einwirkung des Cyankaliums auf die Pikrinsäure untersucht. Bei der Mischung heiſser concentrirter Lösungen beider Substanzen färbt sich die Flüssigkeit sogleich intensiv blutroth und erfüllt sie sich mit feinen dunklen Krystallen, die sie nach dem Abkühlen breiig erstarren machen. Als das beste Verhältniſs ergab sich, zu einer etwa 60° warmen Lösung von 2 Th. Cyankalium (nach Liebig's Vorschrift bereitet) in 4 Th. Wasser die heiſse Lösung von 1 Th. Pikrinsäure in 9 Th. Wasser unter stetem Umrühren zu setzen. Die Mischung

(1) Aus d. Chem. News v. 10. Dec. in Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 112. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXII, 256. Vgl. Laurent's Bestimmung in Rammelsberg's Handb. d. krystallogr. Chemie 256. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXV, 136; Ann. Ch. Pharm. CX, 289; J. pr. Chem. LXXVII, 385; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 609; Chem. Gaz. 1859, 441; Ann. ch. phys. [3] LVII, 124; Rép. chim. pure I, 502.

riecht stark nach Ammoniak und Blausäure und wird beim Erkalten zu einem weichen Krystallbrei. Letzterer wurde auf Leinen abgeseiht, zwischen Fliefspapier ausgeprefst, der rothbraune krystallinische Prefsrückstand mit wenig Wasser zerrieben erhitzt, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser nachgewaschen, nochmals ausgeprefst, in viel siedendem Wasser gelöst und diese Lösung heifs filtrirt krystallisiren gelassen. Es scheidet sich ein Kalisalz als metallgrüne Haut und in braunrothen, das Licht mit grüner Farbe reflectirenden Krystallschuppen ab, welches in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter löslich ist (1) und ihm dabei eine höchst intensive Purpurfarbe mittheilt, sich auch in verdünntem Alkohol löst, erhitzt (bei etwa 215°) unter ziemlich starkem Knall, schwacher Feuererscheinung und Bildung einer grauen Wolke verpufft, auch durch Schwefelsäure zum Verpuffen gebracht wird; seine Lösung wird von Silber-, Blei-, Quecksilber- und Barytsalzen, nicht aber von Kalk-, Strontian-, Zink- und Kupfersalzen gefällt; in seiner Lösung läfst sich Cyan nicht auf gewöhnliche Art nachweisen. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Kalisalzes ergab sich = $KO, C_{16}H_4N_5O_{11}$. Ein entsprechendes Natronsalz bildet sich bei der Einwirkung von Cyannatrium auf Pikrinsäure; es ist viel löslicher als das Kalisalz und schwieriger zum Krystallisiren zu bringen; es ist metallisch-glänzend dunkelgrün, seine Lösung roth. Das Ammoniaksalz scheidet sich bei Zusatz

(Trinitrophenol) Pikrinsäure.

(1) Bei Zusatz einer concentrirten Lösung von kohlens. Kali zu einer mäfsig concentrirten Lösung dieses Salzes scheidet sich letzteres als braunrother krystallinisch-pulveriger Niederschlag aus. Bei der Darstellung des Kalisalzes kann man, wenn es wegen ungenügenden Auswaschens und Rückhalt an Verunreinigungen nicht deutlich krystallisiren will sondern seine Lösung nur eine braune krümliche Masse giebt, diese wieder lösen, die abgekühlte Lösung mit kohlens. Kali versetzen, den entstehenden Niederschlag mit kaltem Wasser auswaschen, nochmals in siedendem Wasser lösen und nun diese Lösung krystallisiren lassen.

(Trinitrophenol) Pikrinsäure. von Chlorammoniumlösung zu einer concentrirten Lösung des Kalisalzes bald in metallglänzenden dunklen Krystallen aus; es läfst sich leicht umkrystallisiren und bildet kleine keilförmige Krystalle von braunrother Körper- und grüner Flächenfarbe; es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem leichter mit intensiver purpurner Färbung; auf Platin erhitzt blitzt es ähnlich wie Schiefspulver ab; die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes wurde = $NH_4O, C_{16}H_4N_5O_{11}$ gefunden. Das Barytsalz, bei 100° getrocknet $BaO, C_{16}H_4N_5O_{11}$, scheidet sich bei Zusatz von Chlorbaryumlösung zur Lösung des Kalisalzes als fast zinnoberrother Niederschlag ab, welcher in kaltem Wasser wenig, in heifsem unter purpurner Färbung desselben vollständig löslich ist, beim Trocknen lichtgrün-metallglänzend und beim Zerreiben wieder roth wird, und mit blendend-grünem Lichte verpufft; bei der Mischung concentrirter heifser Lösungen von Cyanbaryum und Pikrinsäure tritt auch blutrothe Färbung und alsbaldige Ausscheidung eines dunklen Niederschlags ein, welcher letztere sich mittelst heifsen Wassers in ein darin lösliches rothbraunes grün-glänzendes Pulver und einen ungelöst bleibenden, viel kohlens. Baryt enthaltenden Antheil zerlegen läfst. Die Mischung einer heifsen gesättigten Lösung des Ammoniaksalzes mit einer Chlorcalciumlösung giebt keinen sofortigen Niederschlag, aber nach etwa 24 Stunden schöne grüne metallglänzende Nadeln des Kalksalzes, bei 100° getrocknet $CaO, C_{16}H_4N_5O_{11} + 3HO$ (das Wasser entweicht bei 140°). Das Strontiansalz wurde aus der Lösung des Kalisalzes auf Zusatz von salpeters. Strontian als eine nach dem Trocknen pulverige, grün-glänzende, undeutlich krystallinische, mit rother Flamme verpuffende Ausscheidung erhalten. Das Silbersalz scheidet sich aus einer Lösung des Kalisalzes auf Zusatz von salpeters. Silberoxyd als brauner Niederschlag aus, der zu einer dunkelgrünen metallglänzenden Masse (bei 100° getrocknet $AgO, C_{16}H_4N_5O_{11}$) eintrocknet; es verpufft beim Erhitzen und

(Trinitrophenol) Pikrinsäure.

löst sich in viel siedendem Wasser mit Purpurfarbe. Einfach-essigs. Bleioxyd fällt eine Lösung des Kalisalzes ziemlich vollständig; der zuerst braunrothe und sehr voluminöse Niederschlag wird bald dunkelviolettbraun und pulverig; er löst sich in kochendem Wasser mit Purpurfarbe, und aus dieser Lösung krystallisiren mikroscopische feine Nadeln, welche nach dem Trocknen lichtbraunroth mit grünlichem Schimmer sind und beim Erhitzen sehr lebhaft verpuffen; die Zusammensetzung dieses Bleisalzes ergab sich = PbO, $C_{16}H_4N_5O_{11}$, und dieselbe Zusammensetzung zeigten glänzende braune blätterige Krystallbüschel, welche nach dem Zuleiten von Schwefelwasserstoff zu dem in Wasser suspendirten Bleisalz (hierbei findet nur unvollständige Zersetzung des letzteren statt) aus der durch Auskochen der Masse mit Wasser resultirenden gelbrothen Flüssigkeit sich absetzten. — Von den 5 Stickstoffäquivalenten der Säure gehen bei dem Erhitzen ihrer Salze mit Natronkalk 3 in der Form von Ammoniak weg. — Hlasiwetz hebt hervor, dafs die hier beschriebenen Salze der neuen Säure mit den sauren Salzen der Purpursäure (1) isomer sind; dafs auch die neue Säure, für welche er die Bezeichnung *Isopurpursäure* vorschlägt, ebensowenig isolirbar zu sein scheint als die Purpursäure (bei der Abscheidung der ersteren durch stärkere Säuren tritt immer weiter gehende Zersetzung ein; bei der Abscheidung mittelst Schwefelsäure macht sich bald ein stechender, an den der Cyansäure erinnernder Geruch bemerkbar); dafs auch die Isopurpursäure zweibasisch zu sein scheint (die im Vorstehenden beschriebenen Salze wären dann saure; neutrale Salze rein zu erhalten, gelang nicht : bei Zusatz von Aetzkali zu der Lösung des Kalisalzes tritt dunkelviolette Färbung und Fällung ein, aber der Niederschlag zersetzt sich bald unter Bräunung und liefs sich nicht unverändert abscheiden;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 311 f.

(Trinitrophenol) Pikrinsäure.

eben solche Färbung, dann aber auch rasche Zersetzung zeigt sich bei dem Zusammenreiben des Barytsalzes mit Barytwasser); endlich, dafs die von ihm untersuchten Salze den purpurs. sehr ähnlich aussehen (nach Grailich's Beobachtungen verhalten sich isopurpurs. Ammoniak und Murexid krystallographisch und optisch ganz gleich; Derselbe hat noch für mehrere andere isopurpurs. Salze die Form und das optische Verhalten beschrieben). Hlasiwetz giebt für die Bildung der Isopurpursäure aus Pikrinsäure die Gleichung : $C_{12}H_3N_3O_{14} + 3C_2NH + 2HO = C_{16}H_5N_5O_{12} + C_2O_4 + NH_3$, bemerkt aber, dafs die Pikrinsäure durch freie Blausäure nicht, sondern nur bei Gegenwart einer Base zersetzt wird. Er erörtert noch, welche Constitution für die Isopurpursäure wahrscheinlich sei, ohne indessen zu einem bestimmten Resultate zu gelangen; wir heben von den von ihm zusammengestellten möglichen Beziehungen der Isopurpursäure zu anderen Substanzen nur hervor, dafs die Isopurpursäure sich von der Pikraminsäure um die Elemente der Cyansäure unterscheidet, die Pikraminsäure aber unter den Zersetzungsproducten der Isopurpursäure vergebens gesucht wurde.

Lea's Angabe (1), dafs die Pikrinsäure durch die Einwirkung von Cyankalium zu Pikraminsäure werde, beruht nach diesen Untersuchungen auf einem Irrthum. Dies fand auch A. Baeyer (2), welcher unabhängig von Hlasiwetz diese Einwirkung untersuchte. Nach Baeyer ist die Einwirkung der Cyanmetalle auf Pikrinsäure je nach der Concentration der Lösung der ersteren verschieden. Wird eine verdünnte Lösung von Cyankalium zu einer Lösung von pikrins. Natron gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten roth und setzt nach 12stündigem Stehen einen rothen voluminösen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, welcher in Cyankalium unlöslich, in

(1) Jahresber. f. 1858, 415. — (2) Instit. 1859, 370.

reinem Wasser namentlich in der Hitze löslich ist und bei dem Abkühlen dieser Lösung sich in dunkelgrün-metallisch-glänzenden Krystallen ausscheidet. Eine concentrirte Lösung eines Cyanalkalimetalls wirkt auf Pikrinsäure lebhaft ein; die Mischung erhitzt sich, entwickelt Ammoniak und wird zuletzt zu einer rothbraunen Masse (letztere scheint auch bei lange fortgesetztem Kochen einer Lösung der eben beschriebenen Krystalle zu entstehen). Baeyer hat die rothbraune Masse noch nicht, wohl aber die Krystalle genauer untersucht. Letztere erkannte er als ein Kalisalz von der Zusammensetzung $C_{16}H_{2}KN_{5}O_{10}$. Die Säure dieses Salzes $C_{16}H_{3}N_{5}O_{10}$ nennt er, mit Rücksicht darauf dafs sie als aus der Pikrinsäure durch Eintreten von NCy_2 an die Stelle von NO_4, wie die Pikraminsäure durch Eintreten von NH_2 an die Stelle von NO_4 in der Pikrinsäure, entstanden gedacht werden kann, *Pikrocyaminsäure*. Die Isolirung der Pikrocyaminsäure gelang auch Baeyer nicht; andere Salze derselben stellte er dar durch Behandlung der Pikrinsäure mit anderen Cyanmetallen, oder durch Zersetzung des Kalisalzes mittelst der Salze anderer Metalle. — Das Dinitrophenol (Dinitrophensäure) giebt mit Cyankalium eine dem eben besprochenen Kalisalz ähnliche, in rothen Warzen krystallisirende Substanz. — In einer Nachschrift spricht Baeyer, nach erlangter Kenntnifs von Hlasiwetz's Untersuchung, die Vermuthung aus, die von Hlasiwetz untersuchten Salze (welche H_2O_2 mehr enthalten als Baeyer's Formel der neuen Säure entspricht) könnten noch Wasser zurückgehalten haben. (Trinitrophenol) Pikrinsäure.

P. Griefs (1) hat zwei neue Derivate des Phenols untersucht. Leitet man einen mäfsig starken Strom Chlorgas 15 Stunden lang in etwa 1 Pfund Phenol unter Vermeidung allzu starker Erhitzung und behandelt das resul- (Dinitrochlorphenol) Dinitrochlorphenylsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 286; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 493; Chem. Centr. 1859, 587; Rép. chim. pure I, 337.

(Dinitrochlorphenol) Dinitrochlorphenylsäure.

tirende Product mit der 3fachen Menge gewöhnlicher starker Salpetersäure (am besten versetzt man jenes in einer geräumigen Schale in kleinen Portionen mit der Säure; die Einwirkung beginnt schon in der Kälte unter Entwickelung rother, die Augen und Athmungsorgane heftig reizender und dem Chlorpikrin ähnlich unerträglich riechender Dämpfe; zuletzt ist zu erwärmen bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen), so erhält man eine rothe ölige, gröfstentheils aus *Dinitrochlorphenylsäure* bestehende Masse. Man entzieht der letzteren durch Waschen mit Wasser überschüssige Salpetersäure und entstandene Oxalsäure, übergiefst sie dann mit wässerigem Ammoniak, löst den dabei entstandenen Krystallbrei (hauptsächlich dinitrochlorphenyls. Ammoniak) in heifsem Wasser, filtrirt rasch, und krystallisirt die beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidenden gelben Nadeln noch einmal um, und zersetzt dann dieses gereinigte Ammoniaksalz in siedendem Wasser gelöst mittelst verdünnter Salpetersäure. Die Dinitrochlorphenylsäure wird hierbei fast vollständig in hellgelben Blättchen ausgefällt; sie ist $C_{12}H_3(NO_4)_2ClO_2$, krystallisirt wasserfrei, ist in heifsem Wasser nur wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig in gelben Blättchen aus, löst sich leichter in Alkohol und in Aether, reichlich auch in der Wärme in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure (beim Erkalten dieser Lösungen, namentlich nach Zusatz von Wasser, scheidet sie sich in fast farblosen Blättchen aus), schmilzt beim Erhitzen (bei 103°; erst bei 95° erstarrt sie wieder strahlig-krystallinisch) und sublimirt dann unverändert; ihr Pulver wie ihr Dampf reizt heftig zum Husten und Niefsen, sie schmeckt wie die Pikrinsäure intensiv bitter und färbt auch die Haut gelb. Bezüglich der Bildung dieser Substanz hält es Griefs für wahrscheinlich, dafs das Phenol durch das Chlor zuerst zu Monochlorphenylsäure, diese dann durch die Salpetersäure zu Dinitrochlorphenylsäure umgewandelt werde. Mit ihr bildet sich noch

eine andere Säure, deren Ammoniaksalz bei dem Umkrystallisiren des rohen dinitrochlorphenyls. Ammoniaks in der Mutterlauge bleibt; diese zweite Säure wird aus der heifsen Lösung des Ammoniaksalzes durch Salzsäure als dickflüssiges, später erstarrendes Oel ausgeschieden, ist leicht schmelzbar und wird durch Schwefelammonium zu einer tiefrothen krystallinischen Amidosäure umgewandelt; die von Laurent und Delbos beobachtete Nitrodichlorphenylsäure scheint bei der hier beschriebenen Darstellung der Dinitrochlorphenylsäure nicht zu entstehen. Die Salze der Dinitrochlorphenylsäure bilden schöne Krystalle, sind sämmtlich schwerlöslich in Wasser, setzen sich beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung leicht in röthlichen oder gelben Krystallen ab, verpuffen beim Erhitzen. Das Ammoniaksalz $NH_4O, C_{12}H_2(NO_4)_2ClO$ krystallisirt in glänzenden gelben, in auffallendem Lichte grünen Nadeln und beginnt bei 100° zu sublimiren. Das Barytsalz, erhalten durch Kochen der wässerigen Säure mit kohlens. Baryt, krystallisirt in zarten gelben Nadeln, die im verdünnten Raume über Schwefelsäure sich roth färben (das so getrocknete Salz ist $BaO, C_{12}H_2(NO_4)_2ClO + HO$; das Wasser entweicht bei 110°), an der Luft dann wieder die gelbe Farbe annehmen. Das Silbersalz scheidet sich bei Zusatz von salpeters. Silberoxyd zu einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes gröfstentheils aus; umkrystallisirt bildet es carmoisinrothe, in's Grüne schillernde Blättchen, mikroscopische schief-rhombische Säulen. Das Kalisalz bildet glänzende orangegelbe Nadeln. Mit Kupferoxyd scheint sich die Säure nach mehreren Verhältnissen zu vereinigen; die Lösung von frischgefälltem Kupferoxyd in der wässerigen Säure giebt beim Verdampfen zeisiggelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

(Dinitrochlorphenol) Dinitrochlorphenylsäure.

Wird die Dinitrochlorphenylsäure oder ihr Ammoniaksalz mit wässerigem Schwefelammonium in gelinder Wärme digerirt, so färbt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung

Amidonitrochlorphenylsäure.

Amidonitrochlorphenylsäure.

von Schwefel blutroth; aus der concentrirten, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit fällt Essigsäure die *Amidonitrochlorphenylsäure* fast vollständig aus. Letztere, durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt, ist bei 100° getrocknet $C_{12}H_5N_2ClO_6 = C_{12}H_3(NO_4)(NH_2)ClO_2$; bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet enthält sie noch 1 HO, welches sie bei 100° unter scharlachrother Färbung verliert. Sie schmeckt süfslich und dann bitter, löst sich auch in heifsem Wasser nur schwierig (die heifs gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem aus messinggelben haarfeinen Nadeln bestehenden Krystallgewebe), leicht in Alkohol und in Aether, schon in der Kälte in Schwefelsäure und Salzsäure; durch warme concentrirte Salpetersäure wird sie zersetzt; beim Erhitzen schmilzt sie (bei etwa 160°; sie erstarrt dann bei 140° zu einer braunen krystallinischen Masse) nach vorausgegangener Röthung und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Ihre Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, die mit schweren Metallen unlöslich; die Salze sind meist gelb oder braunroth gefärbt und verpuffen beim Erhitzen. Das Ammoniaksalz krystallisirt aus der Lösung der Säure in wässerigem Ammoniak in gelbrothen Krystallen $NH_4O, C_{12}H_4N_2ClO_5$; seine blutrothe wässerige Lösung verliert beim Verdampfen Ammoniak, auch das feste Salz im verdünnten Raume über Schwefelsäure. Aus der Lösung des Ammoniaksalzes fällt essigs. Bleioxyd das Bleisalz als rothbraunen, entsprechend zusammengesetzten Niederschlag. Das Barytsalz bildet braunrothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Ammoniaksalz wird durch schwefels. Kupferoxyd gelblichgrün, durch Quecksilberchlorid gelb, durch salpeters. Silberoxyd braunroth gefällt. Ueber das Verhalten der Amidonitrochlorphenylsäure in alkoholischer Lösung gegen salpetrige Säure vgl. das Folgende (S. 165).

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Phenylreihe u. a.

P. Griefs (1) hat die Resultate seiner Versuche über das Verhalten von Amidoverbindungen, namentlich aus der Phenylreihe, in alkoholischer oder ätherischer Lösung gegen salpetrige Säure, über welche eine vorläufige Angabe schon im Jahresber. f. 1858, S. 413 Erwähnung fand, vollständiger mitgetheilt. Er hebt hervor, dafs die Einwirkung der salpetrigen Säure auf solche Verbindungen in alkoholischer oder ätherischer Lösung ganz anders vor sich geht, als bei Anwendung wässeriger Lösung; im ersteren Falle findet keine Entwickelung von Stickgas statt, sondern an der Stelle von 3 At. Wasserstoff, die mit den 3 At. Sauerstoff der salpetrigen Säure als Wasser austreten, tritt 1 At. Stickstoff in die Verbindung ein. — Bei dem Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Amidodinitrophenylsäure (Pikraminsäure) $C_{12}H_5N_3O_{10}$ färbt sich die rothe Flüssigkeit gelb und scheidet glänzende gelbe Blättchen aus, deren Zusammensetzung $C_{12}H_2N_4O_{10}$ ist und welche Griefs — mit Rücksicht darauf, dafs er diese Substanz als Phenol $C_{12}H_6O_2$ betrachtet, in welchem 2H durch $2(NO_4)$ und 2H durch 2N vertreten seien — *Diazodinitrophenol* benennt. Diazodinitrophenol krystallisirt in messing- bis goldgelben Blättchen, ist schwer in Alkohol, wenig in Aether löslich, schmeckt schwach bitter und verpufft in höherer Temperatur mit heftiger Explosion. Es läfst Pflanzenfarben unverändert; es wird durch Mineralsäuren ohne Zersetzung gelöst, durch rauchende Schwefelsäure erst beim Erhitzen zerstört, beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas nicht verändert; bei längerem Kochen mit Wasser, in welchem es nur wenig löslich ist, wird es

(1) Ausführlich Ann. Ch. Pharm. CXIII, 201; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 296; Chem. Centr. 1860, 369. Ein Resumé der Resultate London R. Soc. Proc. IX, 594; Chem. Gaz. 1859, 198; Phil. Mag. [4] XVII, 370; J. pr. Chem. LXXIX, 145; vollständiger Compt. rend. XLIX, 77; Ann. ch. phys. [3] LVII, 226; J. pr. Chem. LXXIX, 208.

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Phenylreihe u. a.

unter Bildung einer geringen Menge eines harzigen Körpers und einer rothbraunen pulverigen, in Alkohol, Aether und Alkalien löslichen aber nicht krystallisirbaren Substanz zersetzt. Bei Zusatz von kohlens. Kali zu der alkoholischen Lösung des Diazodinitrophenols wird dieses zersetzt; unter Entwickelung von reinem Stickgas und Röthung der zuvor gelben Flüssigkeit bildet sich Dinitrophenylsäure ($C_{12}H_2N_4O_{10} + 2HO = C_{12}H_4N_2O_{10} + 2N + 2O$; Griefs nimmt an, der nach dieser Gleichung freiwerdende Sauerstoff werde sofort zur Oxydation von Alkohol verbraucht). Wenn man Pikraminsäure in etwas erwärmten zuvor mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol einträgt, so löst sich jene unter reichlicher Gasentwickelung aber ohne Ausscheidung von Diazodinitrophenol, und wird mit dem Zusatz der Pikraminsäure fortgefahren so lange sich Gasentwickelung zeigt, dann der Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser versetzt, so erhält man eine reichliche Ausscheidung von Dinitrophenylsäure (Griefs empfiehlt zur Darstellung dieser Säure dieses Verfahren); diese Säure, und kein Diazodinitrophenol, entsteht auch bei dem oben zur Darstellung des letzteren angegebenen Verfahren, wenn man unreine Pikraminsäure anwendet. — Bei dem Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Amidonitrophenylsäure (Dinitrodiphenaminsäure) $C_{12}H_6N_2O_6$ (1) scheidet sich *Diazonitrophenol* $C_{12}H_3N_3O_6$ (2) als bräunlichgelbe körnige Masse aus, die in dieser Form auch bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol wieder erhalten wird. Das Diazonitrophenol löst sich in Alkohol leicht, in heifsem Wasser nur schwierig und unter theilweiser Zersetzung (es bildet sich ein amorphes rothes Pulver; beim Erkalten

(1) Jahresber. f. 1849, 351. — (2) Die früher (Jahresber. f. 1858, 414) gegebene Formel $C_{12}H_3N_3O_6 + HO$ beruhte auf Analysen, die mit unreiner Substanz angestellt waren.

des Filtrats scheidet sich das Diazonitrophenol in kleinen gelben Säulen aus); es giebt ein hellgelbes, am Lichte sich röthendes Pulver; es explodirt schon bei 100° mit grofser Heftigkeit. Es löst sich ohne Zersetzung in kalter Salzsäure und Schwefelsäure; bei Einwirkung siedender rauchender Salpetersäure bildet es einen auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken sich ausscheidenden Körper; bei Zusatz von kohlens. Kali zu der alkoholischen Lösung des Diazonitrophenols und gelindem Erwärmen entwickelt sich Stickgas, und aus dem nach dem Abdampfen des Alkohols bleibenden Rückstand fällen Säuren einen braunrothen amorphen Niederschlag, für welchen die Zusammensetzung $C_{12}H_5NO_6$ zu erwarten wäre, der aber vom Nitrophenol und von der mit diesem isomeren Isonitrophensäure verschieden ist. — Eine etwas erwärmte alkoholische Lösung von Amidonitrochlorphenylsäure $C_{12}H_5N_2ClO_6$ (vgl. S. 462) giebt bei dem Einleiten eines raschen Stromes salpetriger Säure eine Ausscheidung von *Diazonitrochlorphenol* $C_{12}H_2N_3ClO_6$ (dieses bildet sich auch bei dem Eintragen von Amidonitrochlorphenylsäure in vorher mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol). Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Diazonitrochlorphenol in grofsen braunrothen säulenförmigen Krystallen. Es ist in Alkohol, in heifsem Wasser und in Aether schwer löslich (aus Wasser krystallisirt es in grünlich-goldgelben Blättchen, aus Aether in garbenförmig gruppirten Nadeln); es löst sich in Schwefelsäure und scheidet sich aus dieser Lösung nach Zusatz von Wasser in langen fadenförmigen Krystallen aus, ist überhaupt ohne Zersetzung in Säuren löslich, giebt ein gelbes am Licht sich röthendes Pulver, verpufft erst über 100° lebhaft, giebt in alkoholischer Lösung mit Alkalien versetzt unter Stickgasentwickelung Chlornitrophenylsäure.

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Phenylreihe u. a.

Wir fügen hier gleich die Resultate an, welche Griefs bezüglich der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amido-

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Phenylreihe u. a.

säuren und einige Basen in alkoholischer Lösung erhielt (1). Amidobenzoësäure (Benzaminsäure) giebt in solcher Lösung bei dem Einleiten von salpetriger Säure eine reichliche Ausscheidung eines gelben Körpers von der Zusammensetzung $C_{28}H_{11}N_3O_8$ ($2 C_{14}H_7NO_4 + NO_3 = C_{28}H_{11}N_3O_8 + 3 HO$). Dieser Körper ist eine zweibasische Säure, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und in Aether; das Kalisalz hat die Zusammensetzung $2 KO, C_{28}H_9N_3O_6$, und seine wässerige Lösung erzeugt in den Salzlösungen der meisten alkalischen Erden und Metalloxyde schwer lösliche Niederschläge. Griefs betrachtet den gelben Körper als eine Doppelsäure, *Diazobenzoë-Amidobenzoësäure* (durch kein Mittel liefs sich das darin noch angenommene Atom Amidobenzoësäure auch noch zu Diazobenzoësäure umwandeln). Durch starke Salpetersäure wird dieser gelbe Körper zu Trinitrooxybenzoësäure, durch salpetrige Säure bei Gegenwart von Wasser zu Oxybenzoësäure; durch Salzsäure wird er unter Entwickelung von Stickgas zu der salzs. Verbindung der Amidobenzoësäure und zu Chlorbenzoësäure ($C_{28}H_{11}N_3O_8 + 2 HCl = C_{14}H_7NO_4, HCl$ $C_{14}H_5ClO_4 + 2 N$) und entsprechende Zersetzung (2) erleidet er bei Einwirkung von Brom-, Jod-, Cyan- oder Fluorwasserstoffsäure (die so erhaltene Brombenzoësäure bildet leicht flüchtige weifse Krystalle; die Jodbenzoësäure

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 334; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 303; die Resultate auch in den S. 463 citirten Resumés. — (2) Ueber diese Zersetzung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure und der analogen Doppelsäuren durch Wasserstoffsäuren gab Griefs auch Nachricht in Compt. rend. XLIX, 900; Instit. 1859, 400; London R. Soc. Proc. X, 309; kürzer Rép. chim. pure II, 91; Chem. Centr. 1860, 189. Er giebt hier noch an, dafs die Jodtoluylsäure $C_{16}H_7JO_4$ der Jodbenzoësäure sehr ähnlich ist und perlmutterglänzende Blättchen bildet, welche in Wasser sehr wenig, in Alkohol und in Aether leicht löslich sind. Ferner, dafs die in entsprechender Weise entstehende Jodanissäure $C_{16}H_7JO_6$ feine weifse, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Nadeln bildet und ihr Silbersalz sich als ein weifser amorpher Niederschlag erhalten läfst.

krystallisirt in Nadeln, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich, ohne Zersetzung sublimirbar, bildet ein weifses, in Wasser und in Alkohol unlösliches Silbersalz $AgO, C_{14}H_4JO_3$, wird durch rauchende Salpetersäure zu Nitrojodbenzoësäure umgewandelt). Der Aether der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure wird durch Behandlung des Amidobenzoësäureäthers mit salpetriger Säure erhalten; er hat die Zusammensetzung $2C_4H_5O, C_{28}H_9N_3O_8$ und krystallisirt in gelben Nadeln. — Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidotoluylsäure (Toluaminsäure) und Amidocuminsäure (Cuminaminsäure) unter den oben angegebenen Umständen erhält man die *Diazotoluyl-Amidotoluylsäure* $C_{32}H_{15}N_3O_8$ und die *Diazocumin-Amidocuminsäure* $C_{40}H_{23}N_3O_8$, welche sich bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure sehr ähnlich verhalten. — Die Amidoanissäure (Anisaminsäure) wird bei gleicher Behandlung mit salpetriger Säure zu einem gelbgrünen Pulver, der *Diazoanis-Amidoanissäure* $C_{32}H_{15}N_3O_{12}$. Diese ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether kaum löslich, wird durch Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure in ähnlicher Weise wie die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure zersetzt, giebt mit Chlor, Brom, Salpetersäure u. a. eine Menge neuer Producte; sie bildet mit Alkalien gut krystallisirende goldgelbe Salze, die jedoch in Lösung sich leicht unter Stickstoffentwickelung zersetzen; ihr Kalisalz hat die Formel $2KO, C_{32}H_{13}N_3O_{10}$; ihr Aether, $2C_4H_5O, C_{32}H_{13}N_3O_{10}$, entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf den Amidoanissäureäther und bildet hellrothe Krystalle.

Neue stickstoffhaltige Verbindungen aus der Phenylreihe u. a.

Wird Anilin in verdünnter alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt und die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Wasser vermischt, so scheiden sich gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $C_{24}H_{11}N_3$ aus ($2C_{12}H_7N + NO_3 = C_{24}H_{11}N_3 + 3HO$), welche leichtlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser sind und schwach basische Eigenschaften zu haben scheinen. Bei gleicher Behandlung von α Nitranilin (aus Dinitrobenzol mittelst Schwefelam-

monium erhalten) mit salpetriger Säure entsteht ein in rubinrothen Nadeln krystallisirender Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3$; dieser ist schwerlöslich in Alkohol, spaltet sich bei Einwirkung von Salzsäure in zwei Körper, deren einer Nitranilin ist, und giebt mit Chlor und mit Brom krystallinische Producte. Aehnliche Verbindungen lassen sich aus dem Toluïdin und dem Nitrotoluïdin erhalten.

Diazophenylschwefelsäure und Oxyphenylschwefelsäure.

R. Schmitt (1) macht die vorläufige Mittheilung, dafs die aus Nitrophenylschwefelsäure durch Behandlung mit Schwefelammonium entstehende Säure nur isomer, und nicht, wie Laurent (2) annahm, identisch mit Sulfanilidsäure ist und dafs beide Säuren, wie Kolbe vermuthete, in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die Benzaminsäure zur Phenylcarbaminsäure (Carbanilidsäure). Leitet man in eine heifs gesättigte wässerige Lösung von Sulfanilidsäure einen raschen Strom von salpetriger Säure, so bilden sich kleine nadelförmige Krystalle, welche unter Stickgasentwickelung später wieder verschwinden. Sie entstehen in gröfserer Menge, wenn man die Sulfanilidsäure in Alkohol vertheilt und mit salpetriger Säure behandelt. Sie sind in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether unlöslich und haben die Formel $C_{12}H_4N_2S_2O_6$. Schmitt bezeichnet sie als *Diazophenylschwefelsäure*, und betrachtet sie, mit der Formel $HO, (C_{12}H_3N_2)S_2O_4, O$, als Phenylschwefelsäure, in welcher in dem Phenyl 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Stickstoff substituirt seien. Salze konnten keine dargestellt werden. Die Säure zersetzt sich bei 80° oder auch schon beim Zerreiben unter Verpuffung. Die wässerige Lösung entwickelt beim Erwärmen über 60° lebhaft Stick-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 118; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 381; Chem. Centr. 1859, 977; Rép. chim. pure I, 595. — (2) Jahresber. f. 1850, 418.

gas und die Flüssigkeit enthält dann eine neue Säure, $C_{12}H_6S_2O_8$, welche Schmitt *Oxyphenylschwefelsäure* nennt. Das Silbersalz dieser letzteren, $C_{12}H_5AgS_2O_8$, krystallisirt in kleinen Nadeln. Die Thatsache, daſs Grieſs (1) Säuren von ähnlicher Constitution, wie die der Diazophenylschwefelsäure, nur bei Einwirkung von salpetriger Säure auf alkoholische Lösungen erhalten konnte, sowie die Zersetzung der letzteren Säure durch Wasser zu Oxyphenylschwefelsäure, lassen Schmitt vermuthen, daſs auch in anderen Fällen bei Zersetzung einer Aminsäure durch salpetrige Säure als intermediäre Verbindung eine der Diazophenylschwefelsäure analoge Säure auftrete. So sei z. B. zwischen dem Glycocoll (Acetaminsäure) $C_4H_5NO_4$, und der Glycolsäure (Oxyessigsäure) $C_4H_4O_6$, die Diazoessigsäure $C_4H_2N_2O_4$, anzunehmen.

Cresylverbindungen.

Fairlie (2) hatte in dem Kreosot aus Steinkohlentheer auſser dem Phenol $C_{12}H_6O_2$ noch eine damit homologe, als Cresylhydrat oder Cresol bezeichnete Substanz $C_{14}H_8O_2$ gefunden und mehrere Verbindungen des darin enthaltenen Radicals, des Cresyls $C_{14}H_7$, dargestellt. L. Duclos (3) hat Untersuchungen veröffentlicht, welche die Existenz des Cresols bestätigen, sein Vorkommen auch im Holztheer nachweisen und die Kenntniſs der Cresylverbindungen vervollständigen. Zur Nachweisung des Cresols im Holztheer wurde das bei der Destillation des letzteren zwischen 150 und 220° Uebergehende für sich aufgefangen, zur Abscheidung von Kohlenwasserstoffen mit nicht zu concentrirter Natronlauge behandelt, aus der alkalischen Flüssigkeit das mit dem Alkali in Verbindung Getretene mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und mit ihm das Lösen in Natronlauge und das Abscheiden so oft wieder-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 418 und diesen Jahresber. S. 463 ff. — (2) Jahresber. f. 1854, 606. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIX, 135; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 196; Chem. Centr. 1859, 377; Ann. ch. phys. [3] LVI, 116; Rép. chim. pure I, 338.

Cresylverbindungen. holt, bis es sich in wässerigem Natron vollständig und klar löste; dann wurde das so erhaltene Gemenge von Phenol und Cresol nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mittelst Chlorcalcium durch fractionirte Destillation in bei 187° siedendes Phenol $C_{12}H_6O_2$ (auch phenylschwefels. Kalk wurde dargestellt und der Formel $C_{12}H_5CaS_2O_8$ entsprechend zusammengesetzt gefunden) und bei 203° siedendes Cresol zerlegt. Für letzteres fand Duclos die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$ und die Eigenschaften Fairlie's Angaben entsprechend, nur die Löslichkeit in Ammoniak nicht geringer als die des Phenols. Das Cresol (gröfsere Mengen desselben wurden nach dem von Fairlie angegebenen Verfahren aus Steinkohlentheer-Kreosot dargestellt) löst sich in Alkohol und in Aether nach allen Verhältnissen; mit seiner wässerigen Lösung getränktes Fichtenholz färbt sich bei nachherigem Befeuchten mit Salzsäure im Sonnenlichte blau. Das Cresol bildet mit Salpetersäure unter heftiger Reaction eine braune unkrystallisirbare Substanz; es entwickelt mit Kalium oder Natrium in gelinder Wärme Wasserstoffgas, und die erkaltende bräunliche Verbindung erstarrt zu einer aus kleinen Nadeln bestehenden zerfliefslichen, durch Umkrystallisiren aus Aether nur schwierig rein zu erhaltenden Masse. — Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter röthlicher Färbung und Bildung von *Cresylschwefelsäure;* wird die Lösung nach 24stündigem Stehen bei etwa 60° mit Wasser verdünnt (wo sich keine Oeltröpfchen mehr abscheiden), mit frisch gefälltem kohlens. Bleioxyd gesättigt und das Filtrat vorsichtig verdampft, so bleibt cresylschwefels. Bleioxyd als ein farbloser, bei 100° (erst bei 140° tritt Zersetzung ein) allmälig zu amorpher Masse $C_{14}H_7PbS_2O_8$ eintrocknender Syrup; in gleicher Weise unter Anwendung von kohlens. Baryt zur Sättigung und durch langsames Eindunsten des Filtrats (zuletzt im leeren Raum) wurde das leicht zersetzbare Barytsalz gleichfalls als amorphe Masse $C_{14}H_7BaS_2O_8$ erhalten. — Bei vorsichtigem Zusatz sehr

verdünnter Salpetersäure zu einer auf 60 bis 70° erwärmten wässerigen Lösung von Cresol färbt sich diese ohne Entwickelung salpetriger Dämpfe gelbbraun, nimmt einen aromatischen Geruch an und scheidet zuletzt ölige Tropfen von *Mononitrocresylsäure* am Boden des Gefäfses aus; letztere wird durch Waschen mit Wasser und Trocknen im leeren Raum rein erhalten und bildet dann eine gelbbraune syrupartige geruchlose Flüssigkeit $C_{14}H_7(NO_4)O_2$; sie schmeckt bitter und färbt die Haut gelb, ist leicht löslich in Alkohol, scheint sich mit Alkalien zu verbinden. Schwieriger darzustellen ist die *Dinitrocresylsäure* $C_{14}H_6(NO_4)_2O_2$; am Besten gelingt dies durch Erwärmen von (mit dem 5- bis 6fachen Volum Wasser verdünnter) Cresylschwefelsäure unter Zusatz von wenig (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter) Salpetersäure, Abfiltriren des bei dem Erkalten sich abscheidenden harzartigen Körpers, Erhitzen des Filtrats zum Sieden und abermaligen Zusatz verdünnter Salpetersäure, und Erkaltenlassen der Flüssigkeit, wo sich die Dinitrocresylsäure als ein gelbes Oel abscheidet (auch aus alkoholischer Lösung liefs sie sich nicht krystallisirt erhalten); sie verpufft bei raschem Erhitzen, während sie sich bei vorsichtigem Erwärmen theilweise unzersetzt zu verflüchtigen scheint; ihr sehr leicht lösliches Ammoniaksalz ist schwierig krystallisirbar. Die schon von Fairlie dargestellte *Trinitrocresylsäure* wird am leichtesten und sichersten erhalten durch Erwärmen einer verdünnten Lösung von Cresylschwefelsäure mit etwas Salpetersäure, Abfiltriren des sich bildenden harzartigen Körpers, abermaliges Behandeln des Filtrats mit Salpetersäure, Eindampfen der Flüssigkeit, Entfernen der zugleich entstandenen Oxalsäure aus dem krystallinisch erstarrenden Rückstand mittelst Wasser, Umkrystallisiren der in Wasser schwer löslichen Trinitrocresylsäure aus Alkohol unter Verdunstung der Lösung im leeren Raum. Die Trinitrocresylsäure wird so in citrongelben Nadeln erhalten, für welche Duclos die Zusammensetzung $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$ Cresylverbindungen.

Cresylverbindungen.

bestätigte; sie braucht bei 20° 449, bei 100° 123 Th. Wasser zur Lösung, ist auch in Aether und in Benzol löslich; ihre gelbe wässerige Lösung röthet Lackmus, färbt Seide und Wolle gelb. Die Säure schmilzt beim Erhitzen zu einem röthlichgelben, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Oel, und verzischt bei stärkerem Erhitzen ähnlich wie die Pikrinsäure. Sie wird aus der gesättigten wässerigen Lösung durch Mineralsäuren theilweise ausgeschieden, löst sich jedoch in überschüssiger Salpetersäure in der Wärme reichlicher als in Wasser; mit Chlorkalklösung oder mit chlors. Kali und Salzsäure erhitzt entwickelt sie den Geruch nach Chlorpikrin. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt in gelben, in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslichen, beim Erhitzen verzischenden Nadeln $C_{14}H_4(NO_4)_3(NH_4)O_2$, das Kalisalz in kleinen, in Wasser leicht löslichen, beim Erhitzen stark verpuffenden Nadeln $C_{14}H_4(NO_4)_3KO_2$; wird eine siedende verdünnte Lösung von essigs. Bleioxyd mit trinitrocresyls. Ammoniak versetzt und der entstehende Niederschlag abfiltrirt, so scheiden sich aus dem Filtrat gelbe mikroscopische, in Wasser ziemlich leicht lösliche und beim Erhitzen verpuffende Nadeln ab, deren Bleigehalt der Formel $C_{14}H_4(NO_4)_3PbO_2 + PbO$ entsprach.

Naphtalin.

Alluard (1) fand für Naphtalin den Erstarrungspunkt bei 79°,91, den Schmelzpunkt bei derselben Temperatur, die spec. Wärme für den festen Zustand zwischen 20 und 66° = 0,3249, zwischen 0 und 20° = 0,3207, für den flüssigen Zustand zwischen 80 und 130° = 0,4176, die latente Schmelzwärme = 35,6792 W. E., das spec. Gew. für den

(1) Ann. ch. phys. [3] LVII, 438; die Resultate Ann. Ch. Pharm. CXIII, 150 (hier wird an H. Kopp's Bestimmungen, vgl. Jahresber. f. 1855, 37, erinnert, nach welchen der Schmelzpunkt des Naphtalins = 79°,2 und aus welchen sich das spec. Gew. für den flüssigen Zustand bei 99°, gegen das des Wassers von 0° als Einheit, = 0,9625 ableitet).

flüssigen Zustand bei 99°,02, gegen das des Wassers von 0° als Einheit, = 0,9628.

Von Berthelot's Untersuchungen über verschiedene neue Alkohole, welche nach einer früher veröffentlichten Mittheilung im vorhergehenden Jahresberichte, S. 417 ff. besprochen wurden, liegen nun die auf Verbindungen des Cholesterins, des Borneols und des Meconins mit Säuren bezüglichen, wie auch die über neue Aethalverbindungen, jetzt ausführlicher vor (1). Das früher gegebene Referat enthält die wesentlichen Resultate. Verschiedene neue Alkohole.

Debus (2) hat eine Abhandlung über mehratomige Alkohole veröffentlicht, in welcher er die Bildungsweisen und das Verhalten derselben — der Glycole und des Glycerins — bespricht, die von ihnen sich ableitenden Verbindungen zusammenstellt und formulirt. A. Wurtz hat am Schlusse seiner S. 484 angeführten Abhandlung über die Glycole allgemeinere Betrachtungen bezüglich dieser Klasse von Alkoholen mitgetheilt, speciell über die Beziehungen derselben zu den einatomigen Alkoholen, über ihre Siedepunkte (dafs den sonst geltenden Regeln entgegen die höheren Glieder in der Reihe der Glycole bei niedrigeren Temperaturen sieden, als die tiefer stehenden), über die Eigenschaften und die Oxydationsproducte der Glycole, über die ätherartigen Verbindungen derselben, über ihre Constitution und die Existenz mehratomiger Radicale, ferner über die Entstehung chemischer Verbindungen nicht durch Austausch der Bestandtheile bereits bestehender Substanzen nach doppelter Wahlverwandtschaft sondern durch directe Vereinigung, endlich über die Annahme von zusammengesetzten Radicalen und den Nutzen derselben. J. Wislicenus (3) hat kritische und Ueber mehratomige Alkohole im Allgemeinen.

(1) Ann. ch. phys. [3] LVI, 51; im Ausz. Rép. chim. pure I, 461; Ann. Ch. Pharm. CXII, 356. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XII, 222. — (3) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 270; J. pr. Chem. LXXVII, 149.

theoretische Betrachtungen über das Glycerin veröffentlicht, namentlich auch hinsichtlich der Formulirung der von ihm sich ableitenden Verbindungen; er hob hervor, dafs das dreiatomige Radical Glyceryl C_6H_5 zu einem oder zu zwei Dritttheilen seines positiven Werthes nach irgend einem Typus neutralisirt nun mit der Geltung eines bezüglich zwei- oder einatomigen Radicales seine volle Neutralisation in einem anderen Typus finde, und hat dann (1) Entsprechendes auch für die zweiatomigen Radicale der Glycole erörtert. Einen Auszug aus diesen Abhandlungen zu geben, gestatten die diesem Berichte gesteckten Grenzen nicht; wir bemerken nur noch, dafs der Nachweis der allgemeinen Gültigkeit der eben angedeuteten Betrachtungsweise von Wislicenus in dessen S. 267 citirter Abhandlung über die Theorie der gemischten Typen versucht ist.

Methylenverbindungen. Butlerow hatte früher (2) gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Jod oder namentlich von Jodoform auf Aether-Natron $C_4H_5NaO_2$ Jodmethylen $C_2H_2J_2$ gebildet wird und dieses bei der Zersetzung mit essigs. Silberoxyd zweifach-essigs. Methylglycol $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$ liefert. Er hat jetzt (3) die Bildung und Zusammensetzung der letzteren Verbindung durch neue Versuche bestätigt; ebenso auch, dafs weder bei der Behandlung dieser Verbindung mit Aetzkali noch bei der mit schwächeren Basen (Kalkhydrat oder Bleiglätte; bei dem Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° tritt zwar leicht Zersetzung unter Bildung essigs. Salze ein) das Methylglycol $C_2H_4O_4$ erhalten werden kann. Auch bei der Einwirkung von

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 442. — (2) Jahresber. f. 1858, 419 f. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXI, 242; Bull. soc. chim., séance du 24 Juin 1859; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 876; Angabe der Resultate bezüglich des Dioxymethylens Compt. rend. XLIX, 137; Instit. 1859, 239; J. pr. Chem. LXXVIII, 352.

Ammoniakgas, welches das zweifach-essigs. Methylglycol leicht und vollständig zersetzt, entsteht kein Methylglycol. Das zweifach-essigs. Methylglycol ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser ohne Zersetzung löslich, aber bei 20-stündigem Erhitzen desselben mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° tritt vollständige Lösung und Zersetzung ein, wobei Essigsäure regenerirt aber kein Methylglycol sondern eine Substanz gebildet wird, die man bei dem Eindunsten der Flüssigkeit im leeren Raum als einen weifsen, in Wasser leicht löslichen, anscheinend saure Eigenschaften besitzenden, beim Erhitzen theilweise zu krystallinischem Sublimat sich verflüchtigenden Rückstand erhält. — Ein inniges Gemenge gleicher Aequivalente Jodmethylen und oxals. Silber zeigt selbst bei vorsichtigem Erhitzen eine heftige explosionsartige Reaction, unter Entwickelung eines braunen Dampfes und eines besonderen scharfen Geruches. Mäfsigt man die Einwirkung durch Zusatz von Glaspulver zu dem Gemenge oder besser durch Uebergiefsen desselben mit einer Schichte rectificirten Steinöls, so geht bei vorsichtigem Erhitzen eine regelmäfsige langsame Einwirkung vor sich; Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickeln sich und es bildet sich ein flüchtiger fester Körper, welcher sublimirt oder mit den Steinöldämpfen in die Vorlage übergeht und die Wandungen derselben als dünne weifse Schichte überzieht; zuletzt sublimirt Oxalsäure. Der neue feste Körper, durch Auspressen zwischen Papier, Waschen mit Aether, Alkohol und Wasser, Trocknen über Schwefelsäure und Sublimiren in zugeschmolzener Glasröhre gereinigt, bildet weifse durchscheinende, harte und spröde Rinden von undeutlich krystallinischer Textur und der Zusammensetzung $C_4H_4O_4$; die Dampfdichte wurde bei 157° = 2,07 gefunden und berechnet sich für eine Condensation auf 4 Vol. zu 2,06. Butlerow bezeichnet diesen neuen Körper, welcher mit der Essigsäure isomer ist und zweimal die Elemente des Methylenoxyds enthält, als Methylenverbindungen.

Methylenverbindungen.

Dioxymethylen (1). Letzteres ist bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, entwickelt aber beim Erhitzen einen besonderen scharfen Geruch, ist geschmacklos und reagirt neutral, verflüchtigt sich schon unter 100°, schmilzt bei etwa 152° und kommt gleich darauf ins Kochen, löst sich bei kürzerem Sieden mit Wasser, Alkohol oder Aether nicht, wohl aber bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzener Röhre auf 100° (die Lösung hinterläfst beim Verdunsten im leeren Raum einen weifsen, anscheinend gröfstentheils aus unverändertem Dioxymethylen bestehenden Rückstand). An der Bildung des Dioxymethylens aus Jodmethylen und oxals. Silber nimmt die in letzterem enthaltene organische Gruppe keinen Antheil: $2\left.\begin{matrix}C_4O_4\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2C_2H_2J_2 = C_4H_4O_4 + 4AgJ + 2C_2O_4 + 2C_2O_2$; auch bei der Einwirkung von reinem Silberoxyd auf Jodmethylen wird ein Theil des letzteren, wenn

(1) Butlerow theilt mit, dafs er bei seiner früheren Untersuchung der Einwirkung des Jodphosphors auf Mannit (vgl. Jahresber. f. 1857, 504), als er das jodhaltige Product mit oxals. Silber behandelte, eine jetzt als Dioxymethylen erkannte Substanz erhalten hatte, wonach sich also bei jener Einwirkung u. a. Jodmethylen bildet. — Wir erwähnen hier der Versuche, welche Golowkinsky (Ann. Ch. Pharm. CXI, 252; Bull. soc. chim., séance du 24 Juin 1859) über die Einwirkung der Haloïdverbindungen einiger zweiatomigen Radicale auf oxals. Silber ausgeführt hat. Chlorbenzol $C_{14}H_6Cl_2$ wirkt auf oxals. Silber unter Steinöl (ohne diese Vorsichtsmafsregel ist die Einwirkung heftig bis zur Zerstörung der organischen Substanz; vgl. Jahresber. f. 1857, 469 f.) bei vorsichtigem Erwärmen in der Art ein, dafs Kohlenoxyd und Kohlensäure sich entwickeln und Benzoylwasserstoff entsteht ($C_{14}H_6Cl_2 + \left.\begin{matrix}C_4O_4\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_{14}H_6O_2 + C_2O_2 + C_2O_4 + 2AgCl$). Weniger rein geht die Zersetzung des Jodäthylens durch oxals. Silber beim Erhitzen unter Steinöl vor sich; ohne dafs sich ein oxals. Glycol bildet, entsteht Jodsilber, und ein aus Kohlensäure und Aethylen bestehendes Gas entwickelt sich ($C_4H_4J_2 + \left.\begin{matrix}C_4O_4\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_4H_4 + 2C_2O_4 + 2AgJ$). Das Verhalten des Bromamylens zum oxals. Silber ist dem des Jodäthylens ganz analog.

man zur Mäfsigung der Reaction diese unter Steinöl vor sich gehen läfst, zu Dioxymethylen, während ein anderer gänzlich zersetzt wird (ohne Zusatz von Steinöl tritt hier Verpuffung unter Lichtentwickelung ein). Rother Jodphosphor wirkt auf Dioxymethylen lebhaft und unter theilweiser Verkohlung ein, und bei der Destillation der Masse mit Wasser erhält man Jodmethylen. Das Dioxymethylen oxydirt sich leicht im trockenen Zustande, reducirt mit Quecksilber- oder Silberoxyd erhitzt dieselben, wird durch Salpetersäure oder durch zweifach-chroms. Kali und verdünnte Schwefelsäure, ebenso (rascher in der Wärme) mit Platinschwamm in ein Sauerstoff enthaltendes Gefäfs eingeschmolzen, zu Kohlensäure und Wasser, giebt bei 10-stündigem Erhitzen mit Wasser und Bleihyperoxyd in zugeschmolzener Röhre auf 100° kohlens. und ameisens. Bleioxyd. Bei dem Ueberleiten von Ammoniakgas über gepulvertes Dioxymethylen scheidet sich eine wässerige Flüssigkeit ab und es entsteht ein krystallinisches, leicht ohne Schmelzen sublimirendes, nicht mehr den Dioxymethylengeruch aber anscheinend basische Eigenschaften besitzendes Product. — Alle Versuche, das Radical C_2H_2 durch Einwirkung der Alkalimetalle auf Jodmethylen darzustellen, gaben ungenügende Resultate. Kalium wirkt in der Kälte nicht ein; beim Erwärmen tritt Gasentwickelung ein, die bald rascher wird und mit heftiger Explosion endigt; Natrium wirkt ebenso, veranlafst nur eine weniger heftige Explosion; wird zerriebenes Natriumamalgam, welches etwa 12 pC. Natrium enthält, mit Jodmethylen gemengt erhitzt, so bildet sich neben Jodnatrium eine pulverige kohlereiche, nach dem Anzünden verglimmende Substanz und ein gröfstentheils aus freiem Wasserstoff bestehendes, doch wahrscheinlich auch etwas freies Methylen enthaltendes Gas entwickelt sich (wird das durch Waschen mit Alkohol und mit Wasser von Jodmethylen- und Alkoholdämpfen befreite Gas in Brom geleitet und dieses dann mit Aetzlauge behandelt, so bleiben Oel-

Methylenverbindungen.

Methylenverbindungen. tröpfchen zurück, welche dem Chloräthylen ähnlich riechen). — Zur Darstellung von Chlor- und Brommethylen liefs Butlerow Chlor und Brom auf Jodmethylen einwirken. Wird Chlorgas zu Jodmethylen, das sich in einer Retorte unter Wasser befindet, unter vorsichtigem Erwärmen derselben geleitet, so scheidet sich Jod aus und eine sehr flüchtige ölige Flüssigkeit geht über; diese ist nach dem Reinigen durch Behandeln mit Chlorwasser und etwas Kalilauge, Trocknen mittelst Chlorcalcium und Rectificiren (sie destillirt bei 40 bis 41°) farblos, spec. schwerer als Wasser und leichter als geschmolzenes Chlorcalcium, durchdringend und dem Chloroform ähnlich riechend, in einer Mischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrend; ihr Chlorgehalt entsprach der Formel $C_2H_2Cl_2$. Bei der Behandlung von Jodmethylen mit Brom scheidet sich ebenfalls Jod aus, und es entsteht wohl eine entsprechende Bromverbindung $C_2H_2Br_2$. Butlerow betrachtet es nach dem Siedepunkt der eben erwähnten Chlorverbindung $C_2H_2Cl_2$ als wahrscheinlich, dafs sie nicht das eigentliche Chlormethylen sondern das dem Chloräthyliden (1) entsprechende Chlormethyliden sei und auch alle anderen mit ihr verwandten Körper nicht Methylen- sondern Methyliden-Derivate vorstellen.

Aethylenverbindungen. Wanklyn und Thann (2) fanden die Vermuthung, es könne bei der Einwirkung von Zink auf Jodäthylen $C_4H_4J_2$, ähnlich wie bei der Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl C_4H_5J Zinkäthyl C_4H_5Zn sich bildet, die Verbindung $C_4H_4Zn_2$ entstehen, nicht bestätigt. Fein gekörntes Zink wirkt auf reines Jodäthylen, mit diesem und reinem Aether in eine Glasröhre eingeschmolzen, schon in der Kälte und bei Abschlufs des Lichtes ein, aber unter

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 288 f.; diesen Jahresber. S. 330. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 201; Chem. Soc. Qu. J. XII, 258; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 95; J. pharm. [3] XXXVII, 160.

Bildung von Jodzink und Ausscheidung von Aethylen ($C_4H_4J_2 + 2Zn = 2ZnJ + C_4H_4$). Quecksilber verhält sich gegen ätherische Lösung von Jodäthylen dem Zink analog; Natrium entwickelt aus solcher Lösung rasch Aethylen unter Bildung eines dunkelblauen Körpers, welchen Wanklyn und Thann für eine eigenthümliche Modification des Jodnatriums halten (1); auch das Arsen wirkt in analoger Weise ein. — Chloräthylen wird in ätherischer Lösung durch Zink weder in der Kälte noch bei 100° zersetzt. Natrium entwickelt aus solcher Lösung beim Erwärmen noch unter seiner Schmelztemperatur ein durch rauchende Schwefelsäure vollkommen absorbirbares Gas, und eine dunkelblaue Chlornatrium enthaltende Masse bildet sich; wird bis zum Schmelzen des Natriums erhitzt, so erfolgt plötzlich eine sehr heftige Reaction und beim Oeffnen der Röhre (hierbei kann Explosion eintreten) entweicht sehr viel Gas.

F. Guthrie (2) hat die Einwirkung der Chlorverbindungen des Schwefels (unter diesen bezeichnet er die Verbindung ClS_2 als Chlordisulfid, die Verbindung ClS oder Cl_2S_2 als Schwefelchlorid) auf Aethylen und auf Amylen untersucht; wir stellen die Resultate der Versuche mit diesen beiden Kohlenwasserstoffen hier zusammen. — Läfst man trockenes reines Amylen zu Chlorschwefel S_2Cl tropfenweise zutreten, so verbinden sich beide unter Wärmeentwickelung aber ohne dafs ein Gas dabei frei wird (das Gefäfs, worin die Mischung vor sich geht, ist mittelst kalten Wassers kühl zu halten); bei nachherigem Erhitzen auf 100° geht das überschüssig zugesetzte Amylen, welchem eine Spur Chlorwasserstoff beigemischt ist, über, und es bleibt ein etwas dunklerer Rückstand, welcher nahezu doppelt

Einwirkung von Chlorschwefel auf Aethylen und Amylen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 583. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XII, 109; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 266; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 217; Chem. Centr. 1860, 405.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Aethylen und Amylen.

so viel wiegt als der angewendete Chlorschwefel. Dieser Rückstand, welcher nach dem Reinigen durch Lösen in Aether, Behandeln der Lösung mit Thierkohle, Befreien des Filtrats von Aether im Wasserbad und Trocknen des Rückständigen im leeren Raum über Schwefelsäure als eine klare hellgelbe syrupdicke Flüssigkeit erhalten wurde, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}S_2Cl$. Diese, als *Amylendisulfochlorid* bezeichnete Verbindung ist nach allen Verhältnissen mischbar mit Aether, löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Wasser; sie schmeckt erst fade, dann beifsend und bitter, riecht nur schwach und zuerst nicht unangenehm, wird aber der Luft ausgesetzt sehr übelriechend. Für sich erhitzt wird sie geschwärzt, unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes und Entwickelung von schwefelhaltigen Producten, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff. Das spec. Gew. ist = 1,149 bei 12°. — Trockenes Aethylengas konnte bei Temperaturen zwischen 0 und 100° stundenlang durch Chlorschwefel S_2Cl geleitet werden, ohne dafs bemerkbare Einwirkung stattfand (1); doch bemerkt Guthrie nachträglich, dafs ihm die Vereinigung beider Substanzen zu $C_4H_4S_2Cl$ doch noch gelungen. — Brauner Chlorschwefel SCl (erhalten durch Sättigen von S_2Cl mit trockenem Chlorgas bei 10° und Aufsammeln des bei der Rectification dieses Productes zwischen 70 und 90° Uebergehenden) wirkt auf Amylen mit grofser Heftigkeit, unter Zischen und Entwickelung von etwas Chlorwasserstoffgas ein. Das Amylen wurde nur sehr allmälig tropfenweise zu dem Chlorschwefel zutreten gelassen, und so dafs das sich entwickelnde Gas aufgefangen werden konnte, nach Zusatz eines Ueberschusses von Amylen dieser durch mehrstündiges Erhitzen des Productes auf 100° verflüch-

(1) Auch Wöhler hatte früher beobachtet, dafs der Chlorschwefel S_2Cl durch das Einleiten von Aethylengas keine Veränderung erleidet (Pogg. Ann. XIII, 298). Vgl. auch Niemann's Versuch S. 481.

tigt, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge digerirt, mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, die Lösung nach dem Behandeln mit Thierkohle filtrirt, der Aether verflüchtigt, der Rückstand im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. So wurde die Verbindung $C_{10}H_{10}S_2Cl_2$, *Amylendichlorosulfid*, erhalten. Dieses ist etwas dunkler gefärbt als die vorhergehende Verbindung und durchdringender riechend; es hat das spec. Gew. = 1,138 bei 14°; es ist mischbar mit Aether, löslich in heifsem Alkohol, läfst sich nicht unzersetzt verflüchtigen; beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung scheint es dieselben flüchtigen Producte zu liefern, welche bei der S. 484 angegebenen Zersetzung des Amylendisulfochlorids unter gleichen Umständen entstehen. — Aethylengas wirkt auf braunen Chlorschwefel SCl weniger energisch ein (1), so dafs man das Gas sehr

Einwirkung von Chlorschwefel auf Aethylen und Amylen.

(1) Niemann (Ann. Ch. Pharm. CXIII, 288; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 333; Chem. Centr. 1860, 446) hat über die Einwirkung des Aethylengases auf braunen Chlorschwefel SCl gleichfalls Versuche angestellt (auf gelben Chlorschwefel S_2Cl schien auch ihm dieses Gas nicht einzuwirken). Bei dem Einleiten von reinem trocknem Aethylengas in braunen Chlorschwefel trat im Anfang Entwicklung von wenig Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff, bald aber Erwärmung ein so dafs abgekühlt werden mufste. Die Farbe der Flüssigkeit ging während der Absorption des Aethylengases in die des Chlorschwefels S_2Cl über. Das an der Luft nur wenig rauchende Product wurde zur Befreiung von überschüssigem Chlorschwefel in verdünnte Natronlauge eingetragen, wo sich Schwefel als eine zähflüssige Masse ausschied; durch Destillation der wässerigen Flüssigkeit (etwas lohnender durch wiederholte Destillation des ausgeschiedenen Schwefels mit Wasser) wurde, doch stets nur in kleiner Menge, ein in öligen Tropfen übergehendes, stark an Meerrettig erinnernd riechendes Product erhalten. Dieses war sehr dünnflüssig, begann beim Erhitzen schon unter dem (zwischen 190 und 200° liegenden) Siedepunkt sich zu zersetzen, war in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in Aether leicht löslich, gab in alkoholischer Lösung mit Goldchlorid einen ockergelben, bald reducirtes Gold ausscheidenden, mit Quecksilberchlorid einen weifsen flockigen Niederschlag; dieses Oel läfst auf der Haut Blasen entstehen, die nur sehr schwer heilen; seine Zusammensetzung entsprach am nächsten der Formel $C_4H_4S_2Cl$.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Aethylen und Amylen.

langsam auf eine möglichst grofse Oberfläche der Flüssigkeit (in einem mittelst kalten Wassers abgekühlten Kugelapparat) mufs einwirken lassen (vollständige Absorption des Gases tritt nie ein; ein Theil des in dem Chlorschwefel enthaltenen Chlors zersetzt immer einen Theil des Aethylens unter Chlorwasserstoffbildung). Wenn die Sättigung nach vielstündigem Zuleiten von Aethylengas nahezu vollständig ist, färbt sich die Flüssigkeit strohgelb und findet keine Wärmeentwickelung mehr statt; zur Vervollständigung der Einwirkung und Beseitigung des etwa entstandenen Chloräthylens ist die Flüssigkeit dann unter mehrstündigem Durchleiten eines rascheren Stromes von Aethylengas auf 100° zu erhitzen. Oder man tropft, ehe noch vollständige Sättigung des Chlorschwefels mit Aethylen eingetreten ist, die Flüssigkeit zur Zersetzung des unverbundenen Chlorschwefels in 80° warmes Wasser, schüttelt wiederholt mit frischen Mengen Wassers von derselben Temperatur, und läfst während einiger Tage mit verdünnter Natronlauge stehen. Das so sich ergebende Product ist eine schwere wenig bewegliche, durch suspendirten Schwefel trübe Flüssigkeit; zur Beseitigung dieses Schwefels wird sie mit wasserfreiem Aether geschüttelt, der Abdampfrückstand des Filtrats nochmals in möglichst wenig Aether gelöst, der Abdampfrückstand dieser Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. So erhält man das *Aethylendichlorosulfid* $C_4H_4S_2Cl_2$ als eine strohgelbe, stechend und an Senföl erinnernd riechende, zusammenziehend und ähnlich wie Meerrettig schmeckende Flüssigkeit von 1,408 spec. Gew. bei 13°, die auf der Haut Blasen zieht und deren Dampf die zärteren Stellen der Haut unter Zerstörung der Epidermis angreift. Die Verbindung löst sich in etwa dem 50fachen Volume siedenden Aethers, ist etwas löslich in heifsem, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; sie wird für sich erhitzt unter Verflüchtigung von Chlor- und Schwefelwasserstoff und kohlenstoff- und schwefelhaltigen Producten und Hinterlassung eines kohligen

Rückstandes zersetzt. — Guthrie erörtert noch, welche rationellen Formeln für die hier beschriebenen Verbindungen wahrscheinlich sind. Er hebt hervor, dafs in der Existenz der Verbindungen $C_4H_4S_2Cl_2$ und $C_{10}H_{10}S_2Cl_2$ auch ein Beweis für die des s. g. Einfach-Chlorschwefels SCl oder S_2Cl_2 als einer wahren, wenn auch leicht zersetzbaren chemischen Verbindung liege (1). — Wässeriges Ammoniak wirkt auf das Amylendisulfochlorid $C_{10}H_{10}S_2Cl$ nicht ein; alkoholische Ammoniakflüssigkeit zersetzt es beim Erwärmen sofort unter Ausscheidung von Chlorammonium, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit scheidet nach dem Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von Wasser einen schweren ölartigen Körper, *Disulfamylenoxydhydrat* $C_{10}H_{10}S_2O, HO$, aus. Durch Waschen mit Wasser und mechanisches Trocknen, Lösen in Aether und Behandlung der Lösung mit Thierkohle, Verjagen des Aethers aus dem Filtrat und Trocknen des Rückstands im leeren Raum über Schwefelsäure gereinigt ist diese Verbindung ein klares zähflüssiges orangegelbes Liquidum von 1,049 spec. Gew. bei 8°, unlöslich in Wasser aber mischbar mit Schwefelkohlenstoff, Aether und wasserfreiem Alkohol, beim Erhitzen sich unter Verbreitung eines sehr widerlichen Geruches, Schwärzung und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes zersetzend. Alkoholische Kalilösung wirkt ganz in derselben Weise wie alkoholische Ammoniakflüssigkeit auf das Amylendisulfochlorid ein; wässerige Kalilösung ist ohne Einwirkung. Bei dem Digeriren einer alkoholischen Lösung des Amylendisulfochlorids mit überschüssigem Bleioxyd wird ersteres zu wasserfreiem *Disulfamylenoxyd* $C_{10}H_{10}S_2O$, welches bei dem Verdampfen des Filtrats als eine fast farblose gelbliche zähe klare Flüssigkeit von 1,054 spec. Gew. bei 13° zurückbleibt, ekelerregend schmeckt und riecht, mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff

Einwirkung von Chlorschwefel auf Aethylen und Amylen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 89 ff.; diesen Jahresber., S. 84 ff.

mischbar, in Wasser unlöslich ist und sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen läfst. Aether-Natron wirkt auf Amylendisulfochlorid beim Erwärmen lebhaft ein, unter Bildung von Chlornatrium und Disulfamylenoxyd. Bei der Destillation des Amylendisulfochlorids mit überschüssigem Kalihydrat (eine alkoholische Lösung desselben war so weit eingedampft worden, dafs sie beim Erkalten erstarrte, und diese Masse wurde angewendet) geht ein öliges Destillat über, welches sich durch fractionirte Destillation zu bei 39° siedendem Amylen, bei 112° siedendem *Fusyldisulfid* $C_{10}H_9S_2$ (Fusyl nennt Guthrie das Radical $C_{10}H_9$; die als Fusyldisulfid betrachtete Substanz ist eine farblose klare, nach allen Verhältnissen mit Aether mischbare, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,880 spec. Gew. bei 13°) und anderen flüchtigen über 112° siedenden, nicht näher untersuchten Producten zerlegen liefs.

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

A. Wurtz (1) hat seine Untersuchungen über die Glycole jetzt vollständiger und mit den analytischen Belegen veröffentlicht. Die wesentlichen Resultate, die in dieser Abhandlung enthalten sind, wurden schon in den Jahresberichten für 1856, S. 593 ff., für 1857, 458 ff., und für 1858, S. 253 ff. u. 422 ff. besprochen; Einzelnes findet noch im Nachstehenden Erwähnung, an die allgemeineren Betrachtungen wurde S. 473 erinnert, und so bleibt zunächst hier in Beziehung auf das Aethylglycol nur Folgendes zur Vervollständigung noch anzugeben. — Das Glycol hat bei 0° das spec. Gew. 1,125; die Dampfdichte wurde bei 292° = 2,164 gefunden und berechnet sich für $C_4H_6O_4$ und eine Condensation auf 4 Vol. zu 2,146. Bei dem Erhitzen des Glycols mit frisch geschmolzenem und gepulvertem Kalihydrat gegen 250° entwickelt sich

(1) Ann. ch. phys. [3] LV, 400; im Ausz. Rép. chim. pure I, 423; Cimento X, 48.

unter Aufblähen des Gemenges ohne Schwärzung viel Wasserstoffgas; der Rückstand enthält an das Kali gebunden vorzugsweise Oxalsäure, wenig Kohlensäure und vielleicht etwas Glycolsäure ($C_4H_6O_4 + 2(KO, HO) = C_4K_2O_8 + 8HO$). Wenn Bromäthylen mit der vom Glycol sich ableitenden Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_4$ (1) im Wasserbade erhitzt wird, so geht Bromaldehyden (gebromtes Aethylen, C_4H_3Br) über und aus dem Rückstand läfst sich durch stärkeres Erhitzen regenerirtes Glycol erhalten ($C_4H_4Na_2O_4 + 2C_4H_4Br_2 = 2C_4H_3Br + C_4H_6O_4 + 2NaBr$); die Bildung einer Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$ fand nicht statt. Ebensowenig war diefs der Fall, als Bromaldehyden mit der vom Glycol sich ableitenden Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\NaH\end{matrix}\right\}O_4$(2) in einem verschlossenen Glaskolben während einiger Stunden auf 100° erhitzt wurde (die Reaction hätte entsprechend der Gleichung : $C_4H_5NaO_4 + C_4H_3Br = C_8H_8O_4 + NaBr$ vor sich gehen können), sondern es wurde beträchtlich viel Gas, wahrscheinlich Aethylen, frei und die Masse enthielt neben Bromnatrium Glycol und eine geringe Menge einer flüchtigen, nach Essigsäure riechenden aber salpeters. Silber reducirenden Säure an Natron gebunden. Ueber die aus Glycol und Säuren sich bildenden Verbindungen hat endlich Wurtz noch Folgendes angegeben : Das *zweifach-essigs. Glycol*, dessen Darstellung schon früher (3) angegeben wurde, siedet bei 186 bis 187°, hat das spec. Gew. 1,128 bei 0°, ergab die Dampfdichte bei 261° = 4,744 (für $C_{12}H_{10}O_8$ und eine Condensation auf 4 Vol. berechnet sich dieselbe zu 5,051). Durch mehrtägiges Erhitzen von Bromäthylen mit butters. Silber und etwas freier Buttersäure auf 100°, Ausziehen des Productes

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

(1) Jahresber. f. 1858, 422. — (2) Vgl. daselbst. — (3) Jahresber. f. 1856, 593.

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

mittelst Aether, fractionirte Destillation des Filtrats wurde dargestellt das *zweifach-butters. Glycol* $C_{20}H_{18}O_8$ als eine bei 239 bis 241° siedende farblose Flüssigkeit von einem dem der Buttersäure ähnlichen Geruch und 1,024 spec. Gew. bei 0°. Durch Einwirkung von Bromäthylen auf stearins. Silber, Ausziehen des Productes mit Aether, Behandeln der ätherischen Lösung mit Kalkhydrat und Verdunstenlassen des Filtrats erhielt Wurtz das *zweifach-stearins. Glycol* $C_{76}H_{74}O_8$ in weißen, bei 76° schmelzenden Warzen oder Blättchen. In ähnlicher Weise wurde das *zweifach-benzoës. Glycol* $C_{32}H_{14}O_8$ erhalten; dieses krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in farblosen glänzenden geraden rhombischen Prismen, schmilzt bei 67°, destillirt über dem Siedepunkt des Quecksilbers unverändert über. Bei gleichem Verfahren wurde aus dem Product der Einwirkung von Bromäthylen auf oxals. Silber eine in Wasser unlösliche, eigenthümlich süfs schmeckende, bei hoher Temperatur aber anscheinend unter Zersetzung siedende Flüssigkeit erhalten, die bei Behandlung mit Ammoniak sofort Oxamid ausschied und in welcher Wurtz *oxals. Glycol* vermuthet.

M. Simpson hat Untersuchungen über die Einwirkung der Säuren auf Glycol ausgeführt. In einer ersten Abhandlung über diesen Gegenstand (1) theilt er Folgendes mit. Bei der Bereitung von einfach-essigs. Glycol zum Zweck der Darstellung von Glycol nach Atkinson's Verfahren (2) ist es zweckmäfsig, das Bromäthylen mit essigs. Kali und Alkohol nicht in einem verschlossenen Gefäfse sondern in einem Ballon mit aufgesteckter verticaler Kühlröhre zu erhitzen. Erhitzt man eine Mischung

(1) London R. Soc. Proceedings IX, 725; Chem. Gaz. 1859, 298; Phil. Mag. [4] XVIII, 471; Ann. Ch. Pharm. CXII, 146; J. pr. Chem. LXXIX, 136; Chem. Centr. 1859, 834; Ann. ch. phys. [3] LVI, 355; Rép. chim. pure I, 467. — (2) Jahresber. f. 1858, 421.

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

von Glycol und Schwefelsäurehydrat im Gewichtsverhältnifs $C_4H_6O_4$ auf $S_2H_2O_8$ auf 150°, neutralisirt die verdünnte Flüssigkeit mit kohlens. Baryt und dampft das Filtrat bei 100° zu Syrupconsistenz ein, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer weifsen festen Masse, nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier und Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure $C_4H_5BaS_2O_{10}$, dem Barytsalz der *Sulfoglycolsäure* $C_4H_6S_2O_{10}$, welche sich gemäfs der Gleichung $C_4H_6O_4 + S_2H_2O_8 = C_4H_6S_2O_{10} + H_2O_2$ bildet; das genannte Barytsalz ist nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen, leicht löslich in Wasser und etwas zerfliefslich, fast unlöslich in Aether und in wasserfreiem Alkohol, und beginnt schon bei 100° sich zu zersetzen. Werden gleiche Aequivalente Glycol und krystallisirbare Essigsäure in einer langen Glasröhre mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt, die Röhre dann zugeschmolzen und etwa 4 Stunden lang auf 100° erhitzt, der Inhalt der Röhre mit Wasser versetzt, das sich ausscheidende schwere Oel mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und destillirt, so erhält man *Glycol-Chloracetin* $C_8H_7ClO_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ Cl als eine farblose, bei 145° siedende Flüssigkeit von 1,1783 spec. Gew. bei 0°, die durch kaltes Wasser nicht erheblich, durch siedendes Wasser nur schwierig zersetzt wird, mit Kali erhitzt Chlorkalium und essigs. Kali giebt (1). Simpson theilt noch mit, dafs Lourenço das Glycol-Chloracetin auch bei Behandlung des Glycols mit Chloracetyl erhalten hat; er hebt die Isomerie dieser Verbindung mit dem durch Einwirkung von Chloracetyl auf Aldehyd sich bildenden Körper $C_8H_7ClO_4$ (2) hervor, wel-

(1) Bei dieser Zersetzung des Glycol-Chloracetins durch Kali wird, wie Simpson später (in der folgenden Abhandl.) mittheilte, nicht Glycol regenerirt sondern Aethylenoxyd (vgl. S. 491) gebildet; $C_8H_7ClO_4 + 2(KO, HO) = C_4H_4O_2 + KCl + C_4H_3KO_4 + H_2O_2$. — (2) Jahresber. f. 1858, 293.

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

chen er als in die Aethylidenreihe (1) gehörig betrachtet, während das Glycol-Chloracetin in die Aethylenreihe gehöre.

In einer zweiten Abhandlung (2) lehrt Simpson Folgendes kennen. Das Glycol-Chloracetin läfst sich auch, und zweckmäfsiger als auf die oben beschriebene Weise, in der Art darstellen, dafs man trockenes Chlorwasserstoffgas in bei 100° erhaltenes einfach-essigs. Glycol einleitet, bis die Menge des auf Zusatz von Wasser sich ausscheidenden Oels nicht mehr zunimmt, dieses Oel nach dem Waschen mit Wasser mittelst Chlorcalcium trocknet und rectificirt; die Dampfdichte des so ($C_8H_8O_6 + HCl = C_8H_7ClO_4 + 2HO$) dargestellten Glycol-Chloracetins wurde = 4,369 gefunden (sie berechnet sich für eine Condensation auf 4 Vol. zu 4,231). Werden äquivalente Mengen Glycol-Chloracetin und butters. Silber auf 100 bis 200° bis zur vollständigen Umwandlung des letzteren Salzes in Chlorsilber erhitzt, das Product mit Aether behandelt und die Lösung der Destillation unterworfen, so geht nach der Verflüchtigung des Aethers das Rückständige zwischen 180 und 215° über, und durch fractionirte Rectification dieses Destillats läfst sich *butteressigs. Glycol* $C_{16}H_{14}O_8$ (entstanden gemäfs der Gleichung : $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 \atop Cl$

$+ \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_8H_7O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4 + AgCl$) als eine bitter und scharf schmeckende, in Wasser unlösliche und darin untersinkende, in Alkohol lösliche, durch Kalilauge selbst bei dem Kochen nur schwierig zersetzbare, bei 208 bis 215°

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 288 f., diesen Jahresber. S. 330. — (2) London R. Soc. Proceedings X, 114; Chem. Gaz. 1859, 334; Phil. Mag. [4] XIX, 69; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 115; J. pr. Chem. LXXIX, 137; Chem. Centr. 1860, 20; Ann. ch. phys. [3] LVII, 485; Rép. chim. pure II, 33.

siedende Flüssigkeit erhalten. Als äquivalente Mengen Glycol-Chloracetin und Aether-Natron in einem zugeschmolzenen Gefäfse etwa 2 Stunden lang auf 100° erhitzt wurden, trat Zersetzung unter Bildung von Chlornatrium und essigs. Aethyl ein (Simpson hatte vermuthet, es könne sich gemäfs der Gleichung : $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2$ Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

$= \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4 + NaCl$ eine zwischen dem zweifach-essigs. Glycol und dem Diäthylglycol intermediäre Verbindung bilden). *Glycol-Chlorbutyrin* $C_{12}H_{11}ClO_4$ wurde dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine bei 100° erhaltene Mischung gleicher Aeq. Buttersäure und Glycol, Waschen des Productes mit Wasser, Entwässern mittelst Chlorcalcium und Destilliren; durch Rectification des zwischen 160 und 182° Uebergegangenen wird das Glycol-Chlorbutyrin erhalten als eine scharf und etwas bitter schmeckende, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, bei etwa 190° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0854 bei 0°; es wird durch siedende Kalilösung nur schwierig, durch festes Aetzkali rasch zersetzt, wobei Chlorkalium, butters. Kali und Aethylenoxyd entstehen; bei der Einwirkung auf essigs. Silber giebt es das oben beschriebene butteressigs. Glycol. Läfst man während einiger Stunden trockenes Chlorwasserstoffgas auf eine bei 100° erhaltene Mischung gleicher Aeq. Glycol und vorher geschmolzener und gepulverter Benzoësäure einwirken, und schüttelt die resultirende weiche weifse Masse zur Beseitigung unverbunden gebliebener Benzoësäure mit heifsem Wasser bis sie bei dem Erkalten flüssig bleibt, so erhält man das *Glycol-Chlorbenzoycin* $C_{18}H_9ClO_4$, welches sich durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mittelst Wasser, endlich durch Rectification (es siedet bei 260 bis 270°) reinigen läfst; dasselbe verhält sich dem Glycol-Chlorbutyrin ganz entsprechend. Jodwasserstoffgas

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

wird von Glycol begierig unter starker Wärmeentwickelung, Schwärzung und Verdickung der Flüssigkeit und Ausscheidung von freiem Jod absorbirt; bei dem Beseitigen des freien Jods mittelst verdünnter Kalilösung zeigen sich kleine weifse Krystalle von Jodäthylen, entstanden gemäfs der Gleichung : $C_4H_6O_4 + 2HJ = C_4H_4J_2 + 4HO$. Verhindert man hingegen bei dem Zuleiten von Jodwasserstoff zu Glycol die Temperaturerhöhung durch Abkühlen mittelst kalten Wassers, so erhält man ein von ausgeschiedenem Jod dunkelbraun gefärbtes flüssiges Product, in welchem wahrscheinlich *einfach-jodwasserstoffs. Glycoläther* $C_4H_5JO_2$ enthalten ist (bei der Einwirkung von Kali entsteht neben Jodkalium Aethylenoxyd), welches indessen nicht isolirt werden konnte. Durch Zuleiten eines Stromes von Jodwasserstoffgas zu einer kalt gehaltenen Mischung äquivalenter Mengen von krystallisirbarer Essigsäure und Glycol, bis eine Probe der Flüssigkeit bei Zusatz von Wasser eine erhebliche Menge einer ölartigen Ausscheidung gab (bei zu langem Einleiten von Jodwasserstoff entsteht leicht Jodäthylen), und Waschen des Productes mit verdünnter Kalilösung wurde *Glycol-Jodacetin* $C_8H_7JO_4$ erhalten; dieses schmeckt süfslich und beifsend, ist unlöslich in Wasser und sinkt in diesem unter, ist löslich in Alkohol und in Aether; stark abgekühlt krystallisirt es in Tafeln; beim Erhitzen mit Kali giebt es Jodkalium, essigs. Kali und Aethylenoxyd; durch Silbersalze wird es leicht zersetzt. Das Glycol-Jodacetin läfst sich auch leicht, entsprechend wie das Glycol-Chloracetin (vgl. S. 488), durch Einwirkung von Jodwasserstoffgas auf einfach-essigs. Glycol erhalten. Als eine Mischung äquivalenter Gewichtsmengen wasserfreier Essigsäure und Glycol in einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Stunden auf eine 170° nicht übersteigende Temperatur erhitzt wurde, bildeten sich s. g. Essigsäurehydrat und einfach-essigs. Glycol

$$\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\right).$$

Ueber eine als Aethylenoxyd bezeichnete Verbindung hat A. Wurtz (1) Folgendes mitgetheilt. Bei dem Erhitzen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Glycol in einer geschlossenen Röhre bildet sich ein neutraler Körper $C_4H_5ClO_2$ (entsprechend der Gleichung : $C_4H_6O_4 + HCl = C_4H_5ClO_2 + H_2O_2$), welchen Wurtz als *einfach-salzs. Glycoläther* bezeichnet (das Chloräthylen $C_4H_4Cl_2$ wäre der zweifach-salzs. Glycoläther); dieser ist eine farblose, neutral schmeckende, in Wasser lösliche, bei 128° siedende Flüssigkeit. Durch Kalilösung wird derselbe sofort unter Bildung von Chlorkalium und einer höchst flüchtigen Substanz, des *Aethylenoxyds* $C_4H_4O_2$, zersetzt. Das mit dem Aldehyd isomere Aethylenoxyd siedet bei 746,5^{mm} Barometerstand bei + 13°,5; sein Dampf ist entzündlich und verbrennt in ähnlicher Weise wie das Aethylen; die Dampfdichte wurde = 1,422 gefunden, während sie sich für die angegebene Formel und eine Condensation auf 4 Vol. zu 1,52 berechnet. Das Aethylenoxyd löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen; mit einer Auflösung von Ammoniakgas in Aether gemischt bildet es nicht solche Krystalle, wie sie für das Aldehyd characteristisch sind; Phosphorsuperchlorid wirkt mit äufserster Heftigkeit auf es ein und es bilden sich Chloräthylen und Phosphoroxychlorid ($C_4H_4O_2 + PCl_5 = C_4H_4Cl_2 + PO_2Cl_3$). — Das Propylglycol giebt in entsprechender Weise das *Propylenoxyd* $C_6H_6O_2$. Wurtz betrachtet diese Verbindungen, das Aethylen-, Propylenoxyd u. a., als die wahren Aether der Glycole, da dieselben fähig sind, die Chlorverbindungen und somit die entsprechenden Glycole selbst wieder hervorzubringen.

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

(1) Compt. rend. XLVIII, 101; Instit. 1859, 10; Rép. chim. pure I, 222; Ann. Ch. Pharm. CX, 125; J. pr. Chem. LXXX, 153; Chem. Centr. 1859, 316; später ausführlicher Ann. ch. phys. [3] LV, 418, 427 (hier berichtigt Wurtz seine frühere Angabe, dafs das Aethylenoxyd mit saurem schwefligs. Natron eine krystallisirbare Verbindung bilde).

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

Nach einer weiteren Mittheilung von Wurtz (1) vereinigt sich das Aethylenoxyd $C_4H_4O_2$, wenn während einiger Tage in einem starken zugeschmolzenen Kolben mit Wasser erhitzt, mit diesem und bildet es wieder Glycol $C_4H_6O_4$, welches bei der fractionirten Destillation des süfs schmeckenden Productes nach dem Wasser zuerst übergeht; der Siedepunkt des Rückständigen steigt dann noch bis gegen 300°, und zwar ist das gegen 250° Uebergehende eine von Lourenço (2) entdeckte und als intermediärer Aether des Glycols bezeichnete Substanz $C_8H_{10}O_6$ (gebildet entsprechend der Gleichung : $2C_4H_4O_2 + H_2O_2 = C_8H_{10}O_6$). Das Aethylenoxyd vereinigt sich unter denselben Umständen, unter welchen es sich mit Wasser verbindet, auch

(1) Compt. rend. XLIX, 813; Instit. 1859, 384; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 186; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 255; J. pr. Chem. LXXX, 157; Chem. Centr. 1860, 1. Angabe der Resultate bezüglich der Vereinigung des Aethylenoxyds mit Wasser Bull. soc. chim., séance du 19 Août 1859, wo Wurtz auch mittheilt, dafs das Aethylenoxyd $C_4H_4O_2$ sich direct mit Chlorwasserstoff zu dem einfach-salzs. Glycoläther $C_4H_5ClO_2$ vereinigt, und dafs es sich auch direct mit krystallisirbarer wie auch mit wasserfreier Essigsäure (langsam bei gewöhnlicher, rasch bei erhöhter Temperatur) vereinigen läfst, wobei gegen 185° siedendes essigs. Glycol und eine viel höher siedende Flüssigkeit, vielleicht ein basisches essigs. Aethylenoxyd, entstehen. — (2) Lourenço (Compt. rend. XLIX, 619; Bull. soc. chim., séance du 19 Août 1859; Rép. chim. pure II, 36; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 253; J. pr. Chem. LXXIX, 212; Chem. Centr. 1860, 15) hatte diese Substanz erhalten durch 4tägiges Erhitzen von Glycol mit Bromäthylen in einem zugeschmolzenen Kolben auf 120°, wo sich Wasser, Bromwasserstoffäther des Glycols und die fragliche Substanz bilden, welche ölartig ist wie Glycerin, süfs schmeckt, gegen 245° siedet, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, und die Dampfdichte bei 311° = 3,78 ergab, während dieselbe sich für $C_8H_{10}O_6$ und eine Condensation auf 4 Vol. zu 3,66 berechnet. Lourenço betrachtete diese Substanz als einen intermediären Aether des Glycols, und gab für die Bildung derselben neben der des bromwasserstoffs. Glycoläthers die Gleichung :

$$3\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + C_4H_4Br_2 = 2\left\{\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 \atop Br\right. + \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 + H_2O_2.$$

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

mit Glycol; als Hauptproduct bildet sich dabei die eben erwähnte Substanz $C_8H_{10}O_6$, aber bei der Destillation geht nach derselben bei etwa 290° noch eine sehr dicke, ganz farblose Flüssigkeit über, deren Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_8$ ist und deren Bildung entsprechend der Gleichung : $2 C_4H_4O_2 + C_4H_6O_4 = C_{12}H_{14}O_8$ erfolgt (dieselbe Substanz bildet sich in geringer Menge auch bei der Einwirkung des Aethylenoxydes auf Wasser : $3 C_4H_4O_2 + H_2O_2 = C_{12}H_{14}O_8$). Nach Wurtz' Angabe verhalten sich ebenso wie das Glycol $C_4H_6O_4$ (*Aethylenalkohol*) auch die Substanzen $C_8H_{10}O_6$ (*Diäthylenalkohol*) und $C_{12}H_{14}O_8$ (*Triäthylenalkohol*) wie Alkohole und sind sie, wie das Glycol auf den 2 atomigen Typus H_4O_4, auf den 3 atomigen Typus H_6O_6 respect. den 4 atomigen Typus H_8O_8 zu beziehen; folgende Zusammenstellung zeigt, wie er diese Substanzen auf diese Typen, durch Eintreten des 2 atomigen Radicals C_4H_4 an die Stelle von H_2 im Wassertypus, bezieht :

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_4H_6O_4 \;\Bigg|\; \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 = C_8H_{10}O_6 \;\Bigg|\; \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_8 \quad \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\\C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_8 = C_{12}H_{14}O_8.$$

Wurtz hat endlich auch noch die Einwirkung des Aethylenoxyds auf wässeriges Ammoniak untersucht (1). Bei dem Zusammenbringen von Aethylenoxyd mit concentrirtem wässerigem Ammoniak tritt sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur Verbindung unter so starker Wärmeentwickelung ein, dafs ein Kolben, in welchen die Mischung sofort eingeschlossen wurde, bald explodirte. Bei angemessen geregelter Einwirkung erhält man eine ammoniakalische Flüssigkeit, die bei gelinder Wärme eingedampft einen stark alkalischen syrupartigen Rückstand läfst. Wird dieser mit Salzsäure neutralisirt und die Lösung hinreichend

(1) Compt. rend. XLIX, 898; Instit. 1859, 400; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 188; Ann. Ch. Pharm. CXIV, 51; Chem. Centr. 1860, 172.

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

eingedampft, so bilden sich glänzende farblose rhomboëdrische Krystalle eines salzs. Salzes $C_{12}H_{15}NO_6$, HCl (die Base dieses Salzes entsteht gemäfs der Gleichung : $3C_4H_4O_2 + NH_3 = C_{12}H_{15}NO_6$; bei Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des salzs. Salzes entsteht ein Doppelsalz, welches man durch Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Lösung leicht in goldgelben Blättchen $C_{12}H_{15}NO_6$, HCl + $PtCl_2$ erhalten kann); die von diesen rhomboëdrischen Krystallen getrennte Mutterlauge enthält ein nicht krystallisirbares salzs. Salz und giebt nach Zusatz von Platinchlorid bei freiwilligem Verdunsten orangerothe rhombische Prismen eines Platindoppelsalzes $C_8H_{11}NO_4$, HCl + $PtCl_2$ (die Base dieses Doppelsalzes bildet sich gemäfs der Gleichung : $2C_4H_4O_2 + NH_3 = C_8H_{11}NO_4$).

H. Debus (1) hat eine Abhandlung über die Oxydation des Glycols und einige Salze der Glyoxylsäure veröffentlicht. Er bespricht, dafs nach Wurtz' Versuchen über die Oxydation des Glycols $C_4H_6O_4$ durch Salpetersäure (2) dieses hierbei zu Glycolsäure $C_4H_4O_6$ und Oxalsäure $C_4H_2O_8$ wird und dafs die Bildung dieser Säuren aus Glycol der der Essigsäure aus Alkohol als analog betrachtet werden kann; wie aber bei der Oxydation des Alkohols $C_4H_6O_2$ zu Essigsäure $C_4H_4O_4$ als intermediäres Oxydationsproduct das Aldehyd $C_4H_4O_2$ entsteht, so sei bei der Oxydation des Glycols das Auftreten intermediärer, dem Aldehyd vergleichbarer (auch nur durch Mindergehalt an Wasserstoff von dem Glycol verschiedener) Oxydationsproducte $C_4H_4O_4$ und $C_4H_2O_4$ wahrscheinlich. Letztere Zusammensetzung ist die des Glyoxals (3), welches auch die charac-

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 316; die Resultate der Versuche und die allgemeineren Betrachtungen London R. Soc. Proceedings IX, 711; Phil. Mag. [4] XVIII, 463; Chem. Gaz. 1859, 294; Ann. ch. phys. [3] LVI, 336; Rép. chim. pure I, 508; Chem. Centr. 1859, 776; J. pr. Chem. LXXVIII, 116. — (2) Jahresber. f. 1857, 459. — (3) Jahresber. f. 1857, 488; f. 1858, 396.

teristischen Eigenschaften der aldehydartigen Substanzen hat. Zur Aufsuchung des Glyoxals $C_4H_2O_4$ oder der aus letzterem durch Oxydation sich bildenden Glyoxylsäure $C_4H_2O_6$ unter den Oxydationsproducten des Glycols schichtete Debus in einem Glascylinder Glycol, das mit dem 4fachen Volum Wasser verdünnt war, über rothe rauchende Salpetersäure und liefs die Flüssigkeiten bei 30° sich langsam mischen; nach beendeter Einwirkung, die unter schwacher Gasentwickelung einige Tage hindurch andauerte, wurde die saure Flüssigkeit im Wasserbad zu Syrupconsistenz eingedampft und der Rückstand ähnlich wie früher bei der Aufsuchung der Producte der Oxydation des Alkohols durch Salpetersäure (1) untersucht; in diesem Rückstand fanden sich Wurtz' Angabe entsprechend Oxalsäure und Glycolsäure, aber aufserdem auch Glyoxylsäure und eine gegen Reagentien sich wie Glyoxal verhaltende Substanz (wegen Mangels an Material blieb es unentschieden, ob letztere Substanz wirklich Glyoxal war). — Vor der Mittheilung der theoretischen Betrachtungen, welche Debus an diese Thatsachen knüpft, macht er noch über einige bisher nicht beschriebene *Salze der Glyoxylsäure* folgende Angaben. Das Silbersalz, im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet $C_4HAgO_6 + 2HO$, wird bei dem Zusatz einer kalten concentrirten Lösung von salpeters. Silber zu einer gesättigten Lösung von glyoxyls. Ammoniak als ein weifses krystallinisches Pulver ausgeschieden, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich bei der Einwirkung des Lichtes äufserst leicht und auch bei dem Erhitzen mit Wasser bis zum Kochen des letzteren zersetzt und schwärzt. Das Barytsalz wird erhalten durch Zusammenstellen von verdünnter Glyoxylsäure mit kohlens. Baryt bis die erstere Säure fast gesättigt ist, und Verdunsten der filtrirten Lösung im leeren Raum; sobald die Flüssigkeit auf einen gewissen Grad concentrirt ist, beginnt

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

(1) Jahresber. f. 1856, 560 f.; f. 1857, 488.

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

sich das Barytsalz in kleinen undeutlichen farblosen Krystallen $C_4HBaO_6 + 4HO$ auszuscheiden; es wird bei dem Erhitzen auf 120°, oder auch bei dem Kochen seiner wässerigen Lösung, theilweise zu Glycolsäure und oxals. Baryt zersetzt; gegen salpeters. Silber, essigs. Blei und Kalkwasser verhält es sich wie das Kalksalz. Das Zinksalz wird durch Fällen einer concentrirten Lösung des Kalksalzes mit essigs. Zink als ein weifses krystallinisches Pulver erhalten (mit Chlorzink giebt eine Lösung des Kalksalzes selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag; bei dem Zersetzen von kohlens. Zink durch Glyoxylsäure entsteht eine unlösliche Verbindung, die dem überschüssig zugesetzten kohlens. Zink beigemengt bleibt); es hat die Zusammensetzung $C_4Zn_2O_6 + 4HO$ (das Wasser kann nicht ausgetrieben werden, ohne dafs das Salz zersetzt würde); es ist sehr schwer in Wasser löslich, wird aber von Essigsäure, Salzsäure und Kali leicht aufgenommen. Das Ammoniaksalz wurde dargestellt durch Fällen des Kalksalzes mit einer äquivalenten Menge oxals. Ammoniaks und Eindunsten des Filtrats erst bei 100°, dann im leeren Raum über Schwefelsäure; es bildet gewöhnlich Krusten, die aus kleinen farblosen prismatischen Krystallen $C_4H(NH_4)O_6$ bestehen; es ist leicht löslich in Wasser. Seine Auflösung färbt sich gelb wenn sie gekocht oder concentrirt bei 100° eingedampft wird; sie giebt mit essigs. Blei und mit salpeters. Silber sogleich, mit schwefels. Kupfer nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag; mit Kalilauge entwickelt sie schon in der Kälte Ammoniak. — Gerade nach der Zusammensetzung des Ammoniaksalzes (alle anderen Salze enthalten noch Wasser) kommt der Glyoxylsäure die Formel $C_4H_2O_6$ zu (1). Debus hebt hervor, dafs das Glyoxal $C_4H_2O_4$, dessen Bildung bei der Oxydation des Glycols, wenn auch nicht mit Sicherheit nachge-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 489 f.

wiesen, doch höchst wahrscheinlich ist, bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure erst in Glyoxylsäure $C_4H_2O_6$, dann in Oxalsäure $C_4H_2O_8$ übergeht, und dafs die Glyoxylsäure zu der Oxalsäure in derselben Beziehung steht wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure. Er verbreitet sich noch weiter über die Analogien der Glyoxylsäure und der Ameisensäure und über die Constitution der Glycolsäure; diese Betrachtungen lassen sich nicht auszugsweise wiedergeben und wir bemerken nur, dafs Debus die Glycolsäure als einbasische Säure nimmt, wogegen A. Wurtz (1) in Bemerkungen über die Basicität der Säuren, welche er zu der eben besprochenen Abhandlung von Debus macht, und in denen er die Kennzeichen und die Constitution mehrbasischer und mehratomiger Säuren erörtert und zwischen der Mehrbasischkeit und der Mehratomigkeit von Säuren für gewisse Fälle unterscheidet, den Character der Glycolsäure als einer zweiatomigen Verbindung festhält und andererseits es als wahrscheinlich hinstellt, dafs die Glyoxylsäure nicht, wie Debus annimmt, zweibasisch sondern nur einbasisch ist (Wurtz hebt hervor, dafs alle glyoxyls. Salze, welche auf C_4 2 Aeq. Metall enthalten, auch noch Wasser enthalten, welches sich nicht ohne Zersetzung austreiben läfst, und dafs diese Salze sich auch als basische Salze auffassen lassen).

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

Propylglycol.

Bezüglich des Propylglycols vervollständigen wir das früher (2) Angegebene noch durch folgende Einzelnheiten, die Wurtz in seiner ausführlicheren Abhandlung über die Glycole (3) mittheilt. Das Propylglycol ergab bei 272° die Dampfdichte = 2,596; dieselbe berechnet sich für $C_6H_8O_4$ und eine Condensation auf 4 Vol. zu 2,631. Ueber die Oxydation des Propylglycols wurde Mehreres bereits im Jahresber. f. 1857, S. 463 und f. 1858, S. 253 mitgetheilt;

(1) Ann. ch. phys. [3] LVI, 342; im Ausz. Rép. chim. pure I, 575. — (2) Jahresber. f. 1857, 468 f. — (3) In der S. 484 angef. Abhandl.

Propylglycol. bei allmäligem Zusatz einer kalten gesättigten Lösung von übermangans. Kali zu Propylglycol, das in seinem 3 fachen Vol. Wasser gelöst ist, tritt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung Ausscheidung von Manganhyperoxydhydrat und Entfärbung ein, und die Flüssigkeit enthält dann kohlens. und essigs. Kali; bei dem Erhitzen des Propylglycols mit Kalihydrat auf etwa 250° bildet sich unter reichlicher Wasserstoffentwickelung vorzugsweise oxals. Kali. Durch Phosphorsuperchlorid und durch Chlorzink wird das Propylglycol in ähnlicher Weise wie das Aethylglycol (1) zersetzt. Bei dem Zusatz von Phosphorsuperchlorid zu Propylglycol in einem in einer Kältemischung stehenden Gefäfse entwickelt sich unter heftiger Einwirkung viel Chlorwasserstoff; bei der Destillation des Products schwärzt sich dieses bei 140° unter Aufblähen und das Uebergegangene enthält Phosphoroxychlorid und Chlorpropylen ($C_6H_8O_4 + 2 PCl_5 = 2 PO_2Cl_3 + C_6H_6Cl_2 + 2 HCl$). Bei dem Erhitzen der Lösung von wasserfreiem Chlorzink in Propylglycol ging neben Wasser Propylal $C_6H_6O_2$ über.

Butylglycol. In entsprechender Weise, wie die anderen Glycole, hat Wurtz, wie er in seiner ausführlicheren Abhandlung über die Glycole (2) mittheilt, auch das Butylglycol dargestellt. Brombutylen, aus dem bei Zersetzung des Amylalkohols durch Rothglühhitze gebildeten Butylen dargestellt (3), wurde mit essigs. Silber und etwas krystallisirbarer Essigsäure gemischt bis zur vollständigen Umwandlung des Silbersalzes in Bromsilber auf 100° erhitzt, das Product nach dem Erkalten mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung der fractionirten Destillation unterworfen, das zwischen 140 und 210° Uebergegangene durch allmäligen Zusatz von frischgeschmolzenem und gepulvertem Kali-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 458; f. 1858, 423 f. — (2) In der S. 484 angef. Abhandl. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 462.

hydrat zersetzt, das Flüchtige abdestillirt, das Destillat zur Zersetzung von noch darin vorhandenem zweifach-essigs. Butylglycol abermals mit so viel Kalihydrat versetzt und erwärmt, dafs alkalische Reaction deutlich hervortrat, und durch neue Destillation und Rectification des Destillats das Butylglycol isolirt. Dieses ist eine farblose dicke geruchlose, süfs und aromatisch schmeckende, bei 183 bis 184° siedende Flüssigkeit von 1,048 spec. Gew. bei 0° und der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, deren Dampfdichte = 3,188 gefunden wurde (sie berechnet sich zu 3,116); es löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether (Aethylglycol und Propylglycol sind in Aether nicht oder nur wenig löslich). Durch Salpetersäure, selbst durch verdünnte, wird es unter heftiger Einwirkung zu Oxalsäure umgewandelt, ohne dafs die Bildung von Bernsteinsäure nachgewiesen werden konnte; durch Uebereinanderschichten von verdünnter Salpetersäure und Butylglycol in einer engen Glasröhre, so dafs die Mischung nur sehr langsam vor sich ging, wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche wahrscheinlich neben Oxalsäure auch Butylmilchsäure (1) enthielt. Durch Kalihydrat wird das Butylglycol, schwieriger wie das Aethylglycol, unter Wasserstoffentwickelung und wahrscheinlich unter Bildung von Oxalsäure (Bernsteinsäure liefs sich auch hier nicht auffinden) zersetzt. Das durch Einwirkung von Brombutylen auf essigs. Silber wie oben angegeben gebildete *zweifach-essigs. Butylglycol*, durch fractionirte Rectification über wasserfreies essigs. Silber gereinigt, ist eine farblose ölige, in der Kälte geruchlose, beim Erhitzen schwach nach Essigsäure riechende, in Alkohol und in Aether lösliche, in Wasser unlösliche, durch Alkalien leicht zersetzbare, gegen 200° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_8 = \left.\begin{matrix}C_8H_8\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Butylglycol.

(1) Jahresber. f. 1858, 255.

Amylglycol. Bezüglich des Amylglycols, seiner Darstellung und seiner Oxydationsproducte sind die wesentlichen Resultate von Wurtz' Versuchen schon im vorhergehenden Jahresbericht, S. 424 f. angeführt. Das *zweifach-essigs. Amylglycol*, wie daselbst angegeben dargestellt, siedet über 200°.

Glycerinverbindungen. Wislicenus' Betrachtungen über die Constitution von Glycerinverbindungen wurden S. 473 f. erwähnt.

Desplats (1) hat die Resultate von Versuchen veröffentlicht, die er über die Verbindungen von mehratomigen Alkoholen, speciell des Glycerins, mit zweibasischen Säuren, namentlich der Weinsäure, ausgeführt hat (2). Nach ihm kann sich 1 At. Glycerin $C_6H_8O_6$ mit 1, 2 oder 3 At. Weinsäure $C_8H_6O_{12}$ unter Elimination von 2 respect. von 4 oder 6 HO vereinigen, und die Bildung noch anderer saurer Verbindungen, wo bei der Vereinigung von Glycerin und Weinsäure in den angegebenen Verhältnissen andere Mengen Wasser eliminirt werden, sei möglich. Die schon von Berzelius erhaltene einbasische Säure (*acide glycérimonotartrique*) $C_{14}H_{12}O_{16} = C_6H_8O_6 + C_8H_6O_{12} - 2HO$ entstehe bei 40stündigem Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin auf 100°; analysirt seien das Kalk- und das Barytsalz, beide $C_{14}H_{11}MeO_{16}$, dargestellt auch das Magnesia-, Blei-, Kupfer-, Zink- und Silbersalz; alle diese Salze seien löslich in Wasser und zersetzen sich in dieser Lösung allmälig (rascher auf Zusatz von Baryt- oder Kalkwasser) unter Wiederbildung von Glycerin und von Weinsäure. Durch 50stündiges Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin mit einer gewissen Menge Wasser auf 100° entstehe eine zweibasische Säure (*acide glycériditartrique*) $C_{22}H_{16}O_{26} = C_6H_8O_6 + 2C_8H_6O_{12} - 4HO$; ihr Kalk- und ihr Barytsalz haben die Zusam-

(1) Compt. rend. XLIX, 216; kürzer Instit. 1859, 256; Rép. chim. pure I, 565; Chem. Centr. 1859, 851. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 434.

mensetzung $C_{22}H_{14}Me_2O_{26}$. Eine Berthelot's Epidichlorhydrin (1) entsprechende einbasische Säure (*acide épiglycéritartrique*) $C_{22}H_{14}O_{24} = C_6H_8O_6 + 2 C_8H_6O_{12} - 6 HO$ entstehe bei gleich langem Erhitzen gleicher Theile Glycerin und Weinsäure auf 140°; das Kalk- und das Barytsalz ergaben die Zusammensetzung $C_{22}H_{13}MeO_{24}$. Eine vierbasische Säure (*acide glycéritritartrique*) $C_{30}H_{22}O_{38} = C_6H_8O_6 + 3 C_8H_6O_{12} - 4 HO$ endlich bilde sich bei 30stündigem Erhitzen der Säure $C_{22}H_{16}O_{26}$ mit dem 15fachen Gewichte Weinsäure oder von 1 Th. Glycerin mit 20 Th. Weinsäure auf 140°; die Salze, die sie mit Kalk und mit Baryt bildet, haben die Zusammensetzung $C_{30}H_{18}Me_4O_{38}$. — Die für die Salze dieser Säuren gegebenen Formeln seien durch Verseifung der Salze controlirt. Glycerinverbindungen.

Löffelkrautöl.

Nach O. Geiseler (2) ist das Löffelkrautöl nicht fertig gebildet in der Pflanze enthalten, sondern entsteht es erst bei längerer Einwirkung von Wasser auf das Kraut, da das letztere, wenn sogleich mit Wasser destillirt, gar kein Oel oder nur sehr wenig liefert. Er fand das Oel leichter als Wasser, von 0,942 spec. Gew. Nach ihm ist es stickstofffrei und lasse es sich als ein Allyloxysulfuret, C_6H_5SO, betrachten; mit Ammoniak bilde es eine krystallisirbare, dem Thiosinnamin analoge Verbindung $C_6H_5SO + NH_3$.

A. Lallemand (3) hat Untersuchungen über mehrere flüchtige Oele veröffentlicht.

(1) Jahresber. f. 1857, 477. — (2) Arch. Pharm. [2] XCVII, 136, 257. In der *Cochlearia officinalis* fand Geiseler auch Salpeter, und in der Asche eine bedeutende Menge Alkali. — (3) Ann. ch. phys. [3] LVII, 404; im Ausz. Rép. chim. pure II, 89; J. pharm. [3] XXXVII, 287; Ann. Ch. Pharm. CXIV, 193; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLIX, 357.

Oel von Dryabalanops camphora.

Das von Junghuhn aus Sumatra gebrachte Oel von *Dryabalanops camphora*, dort durch Kochen der zerkleinerten verschiedenen Theile dieses Baumes mit Wasser und Abnehmen der sich an der Oberfläche des Wassers sammelnden Schichte gewonnen (1), ist etwas zähflüssig, röthlich, riecht stark und balsamisch, dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts. Es beginnt gegen 180° zu sieden; der Siedepunkt steigt rasch bis 255° und dann noch bis 300°, wo alles Flüchtige übergegangen ist und ein etwa die Hälfte des ganzen Oels betragendes Harz rückständig bleibt. Das Ueberdestillirte läfst sich durch wiederholte fractionirte Rectificationen (diese wurden zur Vermeidung verändernden Einflusses der Wärme meist im luftverdünnten Raum ausgeführt) in zwei Portionen, eine bei 180 bis 190° und eine bei 255 bis 270° siedende, zerlegen. — Der flüchtigere Theil des Destillats, welcher nur wenig beträgt, beginnt bei 180° zu sieden und der Siedepunkt steigt dann bis 190°; das zuerst Uebergehende hat geringeres spec. Gew. (0,86 bei 15°) und stärkeres Rotationsvermögen nach Rechts, als das bei höherer Temperatur Uebergehende. Er erhitzt sich bei Einwirkung von Schwefelsäure; er giebt mit Chlorwasserstoffsäure eine bei allen Temperaturen flüssig bleibende Verbindung, aus welcher sich aber durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nach Berthelot's Verfahren (2) eine feste Verbindung $C_{20}H_{16}$, HCl isoliren läfst, welche, abgesehen von dem nach Rechts gerichteten Rotationsvermögen, mit

(1) Das aus Einschnitten in die Rinde des Baumes ausfliefsende Oel scheint von dem durch Kochen gewonnenen nicht wesentlich verschieden zu sein. Die Verschiedenheit der Resultate seiner Versuche und der von Pelouze (J. pharm. [2] XXVI, 645; Ann. Ch. Pharm. XL, 327; Berzelius' Jahresber. XXI, 854) für den s. g. flüssigen Borneocampher erhaltenen läfst Lallemand vermuthen, das von Pelouze untersuchte flüchtige Oel stamme nicht von Dryabalanops camphora. — (2) Jahresber. f. 1855, 645.

der aus Terpentinöl darstellbaren Chlorwasserstoffverbindung übereinstimmt. — Der weniger flüchtige Theil des Destillats hat auch die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$. Er ist ein etwas zähflüssiges Oel, wenig in gewöhnlichem, etwas mehr in wasserfreiem Alkohol löslich; an der Luft oxydirt und verharzt er sich unter Annahme eines starken balsamischen Geruches rasch. Er kommt bei 255° ins Sieden und der Siedepunkt steigt bis 270°; das spec. Gewicht des Uebergehenden steigt mit der Siedetemperatur von 0,90 bis 0,921 bei 20°; das Uebergehende ist zuerst optisch-links, dann optisch-rechts drehend (das Rotationsvermögen nach Rechts nimmt zu bis zum Siedepunkt 265°, wo das Meiste überdestillirt, dann wieder ab), zuletzt (das bei 270° Destillirende) optisch-unwirksam. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt sich auch dieser weniger flüchtige Theil des Dryabalanops-Oels stark. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet er unter Wärmeentwickelung ein weinrothes anfangs flüssiges, nach mehrtägigem Stehen theilweise erstarrendes Product; die durch Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Alkohol gereinigte feste Verbindung (1) bildet farblose vierseitige Prismen $C_{30}H_{24}$, 2HCl, die in Alkohol wenig, in Aether ziemlich löslich sind; sie dreht stets (einerlei ob aus links- oder rechtsdrehendem oder optisch-unwirksamem Oel bereitet) die Polarisationsebene nach Links; sie schmilzt bei 125° und zersetzt sich gegen 175° unter Abgabe von Chlorwasserstoff; sie wird durch Blei- oder Quecksilberoxyd bei 100°, leichter durch alkoholische Kalilösung unter Wiederabscheidung des in ihr enthaltenen Kohlenwasserstoffs zersetzt (dieser ergab dann das spec. Gew. 0,90 bei 25°, dreht

Oel von Dryabalanops camphora.

(1) Lallemand erinnert an die Uebereinstimmung dieser Verbindung, nach Zusammensetzung und Eigenschaften, mit der von Soubeiran und Capitaine (J. pharm. [2] XXVI, 1 u. 65; Ann. Ch. Pharm. XXXIV, 323; Berzelius' Jahresber. XX, 353) untersuchten Chlorwasserstoff-Verbindung des Cubebenöls, nur dafs letztere als leichtlöslich in Alkohol und als bei 131° schmelzend beschrieben wurde.

die Polarisationsebene stets und zwar stark nach Links, siedet bei 260°, giebt mit Chlorwasserstoffsäure wieder die krystallinische Verbindung). — Das bei der Destillation des Dryabalanops-Oels rückständig bleibende Harz ist eine neutrale dunkelrothe brüchige, bei 100° weich und zähe werdende, bei stärkerem Erhitzen schmelzende Substanz. Es ist etwas in Alkohol, leichter in Aether löslich; durch Lösen in wasserfreiem Alkohol, wo die färbenden Verunreinigungen gröfstentheils rückständig blieben, liefs es sich fast farblos erhalten; im krystallisirten Zustand war es nicht darzustellen. Es ist neutral und verbindet sich nicht mit Basen. Es dreht die Polarisationsebene ziemlich stark nach Rechts. Seine Zusammensetzung drückt Lallemand aus durch $C_{60}H_{46}O_4 = 2\,C_{30}H_{24} + 6\,O - 2\,HO$. — Borneol war in diesem Dryabalanops-Oel nicht enthalten.

Oel von Laurus camphora. Das flüchtige Oel von *Laurus camphora* ist dünnflüssig, fast farblos, stark nach gewöhnlichem Campher riechend, die Polarisationsebene stark nach Rechts drehend. Durch fractionirte Rectification läfst es sich in einen bei 180° und einen bei 205° siedenden Antheil zerlegen. Letzterer besteht im Wesentlichen aus gewöhnlichem Campher. Das bei 180° siedende Oel ist dem Citronenöl sehr ähnlich, dreht die Polarisationsebene stark nach Rechts, giebt mit Chlorwasserstoffsäure eine krystallisirbare, bei 42° schmelzende Verbindung $C_{20}H_{16}, 2\,HCl$.

Rosmarinöl. Das die Polarisationsebene auch ziemlich stark nach Rechts drehende Rosmarinöl läfst sich durch fractionirte Destillation in einen bei 165° und einen bei 200 bis 210° siedenden Antheil zerlegen. Der erstere ist ein dünnflüssiger, die Polarisationsebene nach Links drehender Kohlenwasserstoff; derselbe vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure unter Wärmeentwickelung zu einer Verbindung, welche für sich flüssig bleibt aber bei Behandlung mit Salpetersäure eine erhebliche Menge einer festen, mit der krystallinischen Chlorwasserstoffverbindung des Terpentinöls anscheinend identischen Verbindung giebt; er absorbirt

feuchtes Sauerstoffgas im Sonnenlichte rasch, unter Bildung von Krystallen, die den unter denselben Umständen aus Terpentinöl entstehenden ähnlich sind, aber bei weiterer Einwirkung des Sauerstoffs wieder unter Entstehung einer braunen in Wasser löslichen Säure verschwinden. Aus dem bei 200 bis 210° übergehenden Antheil des Rosmarinöls setzt sich bei stärkerer Erkaltung viel Campher ab, welcher von dem gewöhnlichen Campher sich nur durch sein etwas schwächeres Rotationsvermögen nach Rechts unterscheidet; mehr von dieser Campherart wird noch durch Behandlung der von dem Ausgeschiedenen getrennten Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure erhalten.

Das Spiköl wurde in einen bei 175° und einen bei 200 bis 210° siedenden Antheil zerlegt. Ersterer ist ein die Polarisationsebene nach Rechts drehender, an Dünnflüssigkeit und Flüchtigkeit dem aus Rosmarinöl erhaltenen nachstehender Kohlenwasserstoff, welcher mit Chlorwasserstoffsäure eine flüssige Verbindung eingeht, aus der sich mittelst Salpetersäure eine kleine Menge einer festen, die Polarisationsebene nach Rechts drehenden, übrigens alle Eigenschaften des s. g. künstlichen Camphers aus Terpentinöl zeigenden Verbindung isoliren läfst. Aus dem bei 200 bis 210° übergehenden Antheil des Spiköls läfst sich durch Behandlung mit Salpetersäure viel Campher, welcher mit dem gewöhnlichen auch bezüglich des Rotationsvermögens übereinstimmt, abscheiden. Spiköl.

Das eigentliche Lavendelöl riecht stärker und angenehmer als das Spiköl. Es besteht grofsentheils aus einem mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff, welcher aber den Molecularzustand des bei Behandlung der Oele $C_{20}H_{16}$ mit Schwefelsäure oder Fluorbor entstehenden Kohlenwasserstoffs zu besitzen scheint, bei 200 bis 210° siedet, die Polarisationsebene (wie auch das ganze Lavendelöl) nach Links dreht, mit Chlorwasserstoff eine wenig beständige Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl bildet, die bei allen Temperaturen flüssig bleibt und auch bei der Behandlung Lavendelöl.

mit rauchender Salpetersäure Nichts von einer festen Verbindung giebt. Das Lavendelöl enthält, auch frisch dargestellt, Essigsäure sowohl im freien als im gebundenen Zustande, und wahrscheinlich auch Valeriansäure.

Anisöl. Durch Eintröpfeln von Anis- oder Fenchelöl in eine mit Jod und Jodkalium gesättigte Lösung hatten Will und Rhodius (1) ein weifses, nicht krystallinisches, sehr lockeres Pulver erhalten, dem sie nach ihren Analysen die Formel $C_{30}H_{18}O_4$ gaben. Gerhardt (2) hatte dieses Product für Anisoïn gehalten. Aelsmann und Kraut (3) bestätigten diese Vermuthung; sie fanden, dafs jenes Product kein Oxydationsproduct des Anisöls sein kann, da bei seiner Bildung keine Jodwasserstoffsäure entsteht; für das durch wiederholtes Lösen in Aether und Ausfällen mit Weingeist gereinigte Product fanden sie die Eigenschaften und die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_2$ des Anisoïns. Nach Aelsmann und Kraut entsteht Anisoïn auch bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Anisöl; durch Behandlung des Anisöls mit Fünffach-Chlorphosphor wird eine bei hoher Temperatur siedende Flüssigkeit erhalten, welche $C_{20}H_{12}Cl_2$ zu sein scheint.

Rautenöl. In dem Rautenöl war früher das Aldehyd der Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_2$ angenommen worden; nach Williams' Untersuchungen enthält dasselbe als sauerstoffhaltigen Bestandtheil eine als *Euodylaldehyd* bezeichnete Substanz $C_{22}H_{22}O_2$ neben einer kleinen Menge des Laurinsäure-Aldehyds $C_{24}H_{24}O_2$ (4). W. Hallwachs (5) erhielt durch fractionirte Destillation von käuflichem Rautenöl (der Siedepunkt desselben stieg von 160° bis 240°; das unter 205° Uebergehende war Terpentinöl), Behandeln des über 205° Uebergegangenen mit saurem schwefligs. Am-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 709. — (2) Traité de chim. org. III, 355. — (3) J. pr. Chem. LXXVII, 490. — (4) Jahresber. f. 1858, 442. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 107; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 288; Rép. chim. pure II, 125.

moniak, Zersetzen der sich bildenden schuppig-krystallinischen Verbindung (nach dem Abwaschen derselben mit Weingeist und Auspressen) mit Kalilauge und Wiederholung dieser Operationen des Verbindens mit dem sauren schwefligs. Salz und Wiederabscheidens ein zwischen 213 und 216° siedendes farbloses, schwach nach Raute riechendes Oel von der durch Williams angegebenen Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_2$. Er läfst es übrigens dahin gestellt, ob dieser Bestandtheil des Rautenöls den Aldehyden oder den Acetonen zuzuzählen sei.

Pierlot (1) hat Untersuchungen über das flüchtige Valerianaöl veröffentlicht, welche ihn zu folgenden Schlufsfolgerungen leiten. Das Valerianaöl präexistirt in der frischen Valerianawurzel. Frisch oder alt enthält es immer etwa 5 pC. Valeriansäure. Ueber Aetzkali rectificirt reagirt es neutral, und dann kann in ihm durch kein Agens wieder eine Säure hervorgebracht werden. Es enthält als Bestandtheile einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$, welcher neutral ist und sich ohne Rückstand verflüchtigt, und Valerol $C_{24}H_{20}O_2$, welches auch neutral ist, sich aber an der Luft und bei Einwirkung von Salpetersäure verharzt und zu mehreren Körpern zersetzt. Das Valerol bestehe aus dem Valeriana-Stearopten, Harz und Wasser; es läfst sich durch kein Mittel zu einer Säure umwandeln. Valerianaöl.

Nach R. Böttger (2) erfolgt bei dem Benetzen von staubtrockenem Silberoxyd mit Nelkenöl fast augenblicklich unter Funkensprühen und Ausstofsung starken Rauches eine Entflammung des Oeles. Aehnlich tritt Entzündung des Oeles und Reduction des Oxyds ein mit Goldoxyd und mit Silberhyperoxyd. Nur Erwärmung des Oeles und Nelkenöl.

(1) Ann. ch. phys. [3] LVI, 291; die Schlufsfolgerungen auch Compt. rend. XLVIII, 1018; Instit. 1859, 184; Rép. chim. pure I, 423. — (2) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1857-1858, 52; J. pr. Chem. LXXVI, 241; Pogg. Ann. CVII, 322; Chem. Centr. 1859, 815; Rép. chim. pure I, 422.

Rauchen zeigt sich mit Bleihyperoxyd und Chlorkalk; keine Einwirkung auf das Oel haben übermangans. Kali und Quecksilberoxyd. Die Eigenschaft, durch die erstgenannten Metalloxyde entzündet zu werden, kommt dem nach Entfernung der Nelkensäure resultirenden sauerstofffreien Bestandtheile des Nelkenöles nicht zu.

Caryophyllin. Martius (1) hat Mittheilungen gemacht über die Darstellung des Caryophyllins, welches er, Bonastre's Angabe entgegen, auch aus den Gewürznelken von Cayenne erhielt.

Campher. Nach Descloizeaux (2) gehört die Krystallform des gewöhnlichen Camphers nicht, wie dies gewöhnlich angegeben wurde, dem regulären, sondern dem hexagonalen System an. Durch Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam entstandene deutliche Krystalle zeigten die hexagonale Combination $0P . \infty P . P$; $0P : P = 118^0 9'$. Circularpolarisirende Eigenschaft war an diesen Krystallen nicht wahrzunehmen.

Vanillin. L. F. Bley (3) hat erinnert, dafs er den von Gobley (4) als Vanillin bezeichneten Körper, wie wir bereits im vorhergehenden Jahresber., S. 535 bemerkten, schon bei seiner früheren Untersuchung als ein eigenthümliches Stearopten erkannt hatte.

Säuren des Colophoniums. M. Siewert (5) hat Untersuchungen über die Constitution und die Eigenschaften der Sylvinsäure veröffentlicht. Er giebt einen Ueberblick über die Arbeiten, welche die Säuren im Colophonium betreffen, und erörtert, wie die bisherigen Angaben über die Sylvinsäure und die Pimarsäure auf die Identität beider schliefsen lassen könnten (6).

(1) Wissensch. Mitth. der phys.-med. Soc. zu Erlangen, Heft 2, 54; Pharm. J. Trans. [2] I, 183. — (2) Ann. ch. phys. [3] LVI, 219; Compt. rend. XLVIII, 1064; Instit. 1859, 182; J. pr. Chem. LXXX, 187; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 128. — (3) Arch. Pharm. [2] C, 278. — (4) Jahresber. f. 1858, 534. — (5) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 311. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 572.

Die Resultate seiner eigenen Untersuchungen bestätigten indessen diese Vermuthung nicht. — Für die Darstellung der Sylvinsäure fand er es vortheilhaft, das zuerst mit 63procentigem Alkohol in der Kälte ausgezogene Colophoniumpulver (dieses wurde mit dem Alkohol so lange zusammengerieben, bis das Ungelöste ein homogenes gelbliches Magma bildete) in möglichst wenig 91procentigem Alkohol zu lösen und diese Lösung durch Erkalten und freiwilliges Verdunsten zum Krystallisiren zu bringen (je schneller sich die Krystallkruste von unreiner Sylvinsäure bildet, desto mehr erhält man von letzterer; die Sylvinsäure scheidet sich bei längerem Stehen ihrer Lösung immer schwieriger aus). Siewert beschreibt ausführlich die Krystallformen der Sylvinsäure; er deutet sie als Combinationen, die sich von einer rhombischen Säule mit 96° und 84° Kantenwinkeln ableiten, an welcher die schärferen Kanten stark abgestumpft sind und an deren Enden Sphenoïdflächen in solcher Ausdehnung, daſs zwei Säulenflächen ganz verloren gehen, auftreten. — Die Pimarsäure, welche auch nach längerem Stehen ihrer verdünnten Lösungen krystallisirt, läſst sich nicht in einzelnen zu vollständigerer Bestimmung geeigneten Krystallen erhalten; Siewert beschreibt die verschieden geformten Blättchen, in welchen er sie erhielt, und betrachtet dieselben als dem quadratischen Systeme zugehörig. — Die krystallisirte Sylvinsäure hat starken Glasglanz, ist vollkommen farblos, gepulvert weiſs, ohne wesentlichen Geruch und Geschmack, sehr spröde und beim Pulvern fortspringend, verliert, wenn aus 91procentigem Alkohol krystallisirt, im leeren Raum oder bei 100° Nichts an Gewicht; sie löst sich in 10 Th. kalten und $^4/_5$ Th. kochenden Alkohols (die Pimarsäure braucht 13 Th. kalten und 2 Th. kochenden Alkohols zur Lösung), und die Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Links (1,57 mal so stark als eine Pimarsäurelösung von gleicher Concentration); sie beginnt bei 150° zu schmelzen und bildet bei 168° eine klare leichtbewegliche Flüssigkeit,

Säuren des Colophoniums.

Säuren des Colophoniums.

die beim Erkalten bei 120° dickflüssig, bei 110° zähe wird und amorph erstarrt (diese amorphe Masse beginnt schon bei 135° flüssig zu werden und giebt bei 155° eine leichtbewegliche Flüssigkeit); bei 170° beginnt sie zu sublimiren (das Sublimat liefs unter der Lupe keine bestimmten Formen erkennen) und bei 238 bis 240° siedet sie unter gelber und dann dunkelrother Färbung, theilweiser Zersetzung und Annahme der Eigenschaften des Colophoniums. Die Pimarsäure beginnt bei 120° in kleinen Mengen zusammenzusintern und giebt erst bei 158° eine ganz klare Flüssigkeit; sie beginnt auch bei 170° zu sublimiren und zwar nach Siewert, Laurent's Angabe (1) entgegen, nicht zu Sylvinsäure sondern zu unveränderter Pimarsäure; ihr Siedepunkt scheint bei 182° zu liegen. Bei den vorhergehenden Temperaturbestimmungen befand sich die Harzsäure in einer mit eingesenktem Thermometer versehenen Retorte, welche im Luftbade erwärmt wurde; bei Versuchen, wo die Harzsäure in einem dünnen Glasröhrchen in einem Schwefelsäurebad erwärmt wurde, ergab sich der Schmelzpunkt der Sylvinsäure constant bei 162°, der der Pimarsäure bei 155°, und wenn die Säure nicht über ihren Schmelzpunkt erhitzt war, zeigte die erstarrte Masse den Schmelzpunkt nachher wieder unverändert. Die Sylvinsäure ergab bei 18° das spec. Gew. = 1,1011, die Pimarsäure = 1,1047. Die Analysen der Sylvinsäure und der Pimarsäure ergaben der Formel $C_{40}H_{30}O_4$ entsprechende Resultate. Wie Laurent schon fand, verliert die Sylvinsäure bei der Verbindung mit Bleioxyd 1 Aeq. HO (Laurent hatte die Verbindung durch Zusatz von etwas Aether unterstützt; Siewert bewerkstelligte sie ohne diesen Zusatz durch längeres Erhalten bei dem Schmelzpunkte der Säure) und nimmt dieses bei dem Ausscheiden aus der Bleiverbindung wieder auf. Nach Zusatz von so viel

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 572 f.

Säuren des Colophoniums.

Sylvinsäure zu siedender alkoholischer Kalilösung, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte, erstarrte diese bei dem Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse, aus welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren ein saures Salz, dessen Analysen der Formel KO, $C_{40}H_{29}O_3 + 3 C_{40}H_{30}O_4$ entsprachen, als eine aus feinen Nadeln bestehende weiſse filzartige Masse erhalten wurde; bei dem Behandeln dieses sauren Salzes mit kochendem Wasser bleibt Sylvinsäure ungelöst und das einfach-saure Salz geht in Lösung, bei deren Verdunsten im leeren Raum es als eine anscheinend amorphe Masse, KO, $C_{40}H_{29}O_3$, zurückbleibt; das letztere Salz wurde auch, durch Kochen von 1 Th. Sylvinsäure mit 6 Th. wasserfreiem Alkohol und überschüssigem kohlens. Kali dargestellt, in feinen weiſsen Nadeln krystallisirt erhalten. Für die Darstellung des einfach-sylvins. Kalks ergab sich als das beste Verfahren, einfach-sylvins. Kali mit Chlorcalcium zu fällen; für die des einfach-sylvins. Kupferoxyds, alkoholische Sylvinsäurelösung kochend mit alkoholischer Lösung von essigs. Kupferoxyd zu fällen und so viel Ammoniak zuzusetzen bis sich der Niederschlag im Kochen gelöst hat, wo dann beim Erkalten oder schon auf Zusatz von Wasser zu der kochenden Flüssigkeit sich CuO, $C_{40}H_{29}O_3$ als dunkelblauer, nach dem Trocknen und Pulvern hellblauer Niederschlag ausscheidet. — Siewert vermuthet, die Sylvinsäure möge der Zimmtsäure homolog sein.

Scammonium.

F. Keller (1) hat weitere Mittheilungen über die Constitution des Scammoniums gemacht. Er hatte früher (2) dieses Harz als ein Glucosid erkannt, aber die Zersetzungsproducte, wie er sich später überzeugte, nur im unreinen Zustande analysirt, und über diese, die er jetzt nach bes-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 209; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 193; Chem. Centr. 1859, 429; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 79; Rép. chim. pure I, 398. — (2) Jahresber. f. 1857, 484; vgl. Jahresber. f. 1858, 450.

Scammonium. seren Methoden darzustellen suchte, theilt er nun Folgendes mit. — Wird eine nicht zu verdünnte Lösung des mehrmals mit Knochenkohle gereinigten Harzes mit dem gleichen Volum englischer Schwefelsäure versetzt oder mit trockenem Chlorwasserstoffgas übersättigt 8 Tage stehen gelassen, so ist die Spaltung des Harzes vollendet; Wasser scheidet dann eine weifse Substanz in sich zu Flocken vereinigenden krystallinischen Schüppchen oder in deutlicheren klinorhombischen Krystallen aus, die durch Waschen mit Wasser, Umschmelzen in sehr verdünnter Kalilauge und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Die so erhaltenen Krystallblätter reagiren neutral, schmelzen bei 37 bis 38^0 zu einem gelblichen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Oel, ergaben eine der Formel $C_{28}H_{28}O_4$ entsprechende Zusammensetzung (wären also mit dem Aldehyd der Oenanthylsäure isomer). In kochender concentrirter Kalilauge löst sich diese Substanz allmälig unter Zersetzung; mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich ein als ein Alkohol betrachteter Körper (vgl. S. 513) und an das Kali gebunden bleibt eine Säure, die durch Schwefelsäure in weifsen Flocken (in der Wärme ölartig) ausgeschieden wird; diese Säure krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in wavellitartig vereinigten Nadeln $C_{30}H_{28}O_6$, schmilzt bei 60 bis 61^0, giebt, in heifser weingeistiger schwach mit Ammoniak übersättigter Lösung mittelst Silberlösung gefällt, ein flockiges Silbersalz $C_{30}H_{27}AgO_6$; diese Säure ist nach Keller identisch mit der früher beschriebenen, doch nur unrein erhaltenen und als $C_{36}H_{36}O_7$ betrachteten s. g. Scammonolsäure. Die von der neutralen Substanz $C_{28}H_{28}O_4$ getrennte, schwach gelblich gefärbte, schwefelsäurehaltige Flüssigkeit giebt an Aether eine sich wie ein Aldehyd verhaltende, mit Ammoniak eine krystallisirbare Verbindung bildende, Silber aus seinen Salzen reducirende Flüssigkeit ab, nach Keller's Vermuthung Valeral $C_{10}H_{10}O_2$. Wird die mit Aether erschöpfte weingeistige Flüssigkeit mit kohlens. Natron neutralisirt,

Aether und Weingeist abdestillirt (mit ihnen gehen geringe Mengen der aldehydartigen Substanz und valerians. Aethyl über), die rückständige Flüssigkeit zur Trockne gebracht und mit Weingeist ausgezogen, so erhält man einen dunkel gefärbten Syrup, welcher erst nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure die Zuckerreactionen zeigt; Keller nimmt darin ein Kohlehydrat $C_{12}H_9O_9$ an, und giebt für die Constitution des Scammoniums, für welches er an der früher aufgestellten Formel $C_{76}H_{67}O_{35}$ festhält, die Zusammenstellung: $C_{28}H_{28}O_4 + C_{10}H_{10}O_2 + 3\,C_{12}H_9O_9 = C_{74}H_{65}O_{36}$ und die Vermuthung, es möge dasselbe auch noch Ameisensäure oder deren Aldehyd enthalten. — Bei Zusatz von Stücken festen Kalihydrats zu einer kochenden weingeistigen Lösung von Scammonium färbt sich diese sofort gelb, trübt sich allmälig und scheidet dunkele, in Weingeist nur schwer lösliche und nach dem Erkalten durch Zusatz von Weingeist noch vollständiger fällbare Flocken ab; die überstehende klare Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Wasser eine reichliche Ausscheidung einer flockigen, flüchtigen, mit dem bei Behandlung von $C_{28}H_{28}O_4$ mit Kali entstehenden alkoholartigen Körper identischen Substanz, und in Lösung bleibt valerians. Kali. Der mehrerwähnte s. g. alkoholartige Körper schmilzt und erstarrt bei 40° und ergab die Zusammensetzung $C_{26}H_{28}O_2$; für seine Bildung, gleichzeitig mit der der Säure $C_{30}H_{28}O_6$, aus der neutralen Substanz $C_{28}H_{28}O_4$ giebt Keller die Gleichung: $2\,C_{28}H_{28}O_4 = C_{26}H_{28}O_2 + C_{30}H_{28}O_6$. — Bei dem Einleiten von schwefliger Säure in die mit Ammoniak versetzte weingeistige Lösung des Harzes scheiden sich silberglänzende Blättchen einer noch nicht näher untersuchten Verbindung aus. Scammonium.

H. Schiff (1) beschrieb einige farbige Reactionen der Guajaktinctur. Bei dem Mischen weingeistiger Lösungen Guajakharz.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 372; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 126; Rép. chim. pure I, 602.

Guajakharz. von Guajak und Jod tritt keine oder schmutzig-grünliche Färbung ein und erst auf Zusatz von Wasser erfolgt Bläuung; letztere wird nicht verhindert durch Zusatz der Lösungen neutraler Salze, wohl aber durch den eines Tropfens Säure vor dem Wasserzusatz. Bei dem Zufügen einer Lösung von unterschwefligs. Natron zu mittelst Eisenchlorid gebläuter Guajaktinctur tritt schöne violette Färbung ein, die indessen sehr rasch bis zu Farblosigkeit der Flüssigkeit verschwindet; Entfärbung der durch Eisenchlorid gebläuten Guajaktinctur wird auch durch vorher mit Zink digerirte wässerige schweflige Säure, ohne vorgängige violette Färbung, sofort bewirkt, viel langsamer durch unveränderte schweflige Säure. Die Bläuung der Guajaktinctur durch die geringsten Mengen salpetriger Säure läfst sich zur Nachweisung eines Salpetersäuregehaltes der Schwefelsäure in der Art benutzen, dafs man das aus letzterer Säure mittelst etwas Eisenfeile entwickelte Gas in Guajaktinctur leitet. Das Guajakharz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig rother Färbung; die Lösung wird durch Wasser violett gefällt; Zusatz von Weingeist bewirkt zuerst violettblaue, dann schmutzigblaugrüne Färbung.

Wie Hlasiwetz (1) mittheilt, kann ein grofser Theil des Guajakharzes in folgender Weise farblos und krystallisirt erhalten werden. 1 Pfund Harz wird in so viel Alkohol gelöst, dafs die Lösung die Consistenz eines dünnen Syrups hat, dieser durch Leinen colirten Lösung die sehr concentrirte noch warme alkoholische Lösung von 1/2 Pfund Aetzkali allmälig unter Umschütteln zugesetzt, die Mischung in einem Kolben 24 Stunden stehen gelassen, der entstandene Brei vorsichtig ausgeprefst, der Prefsrückstand mit starkem Alkohol zerrührt und mit diesem auf einem Filter ausgewaschen bis das Abfliefsende nur noch ganz schwach

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 182; Chem. Centr. 1860, 97.

gefärbt ist, dann nach abermaligem Auspressen und Zerreiben der Masse diese in Wasser erhitzt und zertheilt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, das so dargestellte Kalisalz (es scheidet sich aus der Lösung in grofsen Mengen siedenden verdünnten Alkohols in Flocken oder perlglänzenden gröfseren Krystallen aus) in der Lösung in kalihaltigem heifsem Wasser mittelst Salzsäure zersetzt, das sich ausscheidende schwach-rehfarbige weiche Harz mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, und diese Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Das Harz krystallisirt dann in perlglänzenden schuppigen warzenförmigen Aggregaten, die schwach nach Vanille riechen, in Aether, warmer Essigsäure und verdünnter Kalilauge löslich, in Ammoniakflüssigkeit selbst in der Wärme unlöslich sind, durch Schwefelsäure mit Purpurfärbung gelöst werden; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid intensive grüne Färbung, mit oxydirenden Substanzen überhaupt die der Guajaktinctur eigenthümliche Bläuung aber nicht; die Lösung des krystallisirten Harzes giebt bei Zusatz von alkoholischer Natronlösung eine reichliche Ausscheidung der Natronverbindung. Guajakharz.

J. J. Schibler (1) hat Untersuchungen über das Copalharz und die Producte seiner Zersetzung durch die Wärme ausgeführt. Er fand, von Filhol's Analysen (2) wenig abweichend, im Manilla-Copal 79,35 pC. C u. 10,27 H und im afrikanischen Copal 79,62 pC. C u. 10,32 H. Bei der Destillation dieser beiden Copal-Sorten, wie sie in der Landolt'schen Firnifsfabrik in Aarau in geräumigen kupfernen Blasen ausgeführt wird, geht ein Oel über (Manilla-Copal giebt ein dunkelbraunes, der zur Copalharz.

(1) Aus d. Programm d. Aargauischen Kantonsschule April 1859 in Ann. Ch. Pharm. CXIII, 338; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 414; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 126; Rép. chim. pure II, 191; J. pharm. [3] XXXVII, 399. — (2) J. pharm. [3] I, 301, 507; Berzelius' Jahresber. XXIII, 459.

Gutta-Percha.

sie angegebenen Eigenschaften; mit Salpetersäure erhitzt gab sie Ameisensäure und viel Blausäure; gepulvert absorbirt sie Sauerstoff, und sie läſst sich nur schwierig unverändert aufbewahren; ihre Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel C_5H_4 oder $C_{20}H_{16}$. Das Alban wurde krystallinisch erhalten; 1000 Th. Alkohol lösen von ihm in der Kälte 5,1, beim Kochen 54 Th.; es schmilzt bei 140°; bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ergab es eine der Formel $C_{20}H_{16}O_2$, bei 130° getrocknet eine der Formel $C_{20}H_{15}O$ entsprechende Zusammensetzung. Das Fluavil wurde als amorphe, dem Colophonium ähnliche aber hellere, bei 30° erweichende, bei 42° taigig schmelzende Masse von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O$ erhalten. Oudemans betrachtet das Alban und das Fluavil als durch Oxydation aus der reinen Gutta entstehend.

Auch E. H. v. Baumhauer (1) schlieſst aus seinen Untersuchungen über die Gutta-Percha, daſs in dieser eine sauerstofffreie Substanz mit der wahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{16}$ und daneben mehrere Oxydationsstufen derselben, unter welchen er zwei, $C_{20}H_{16}O$ und $C_{20}H_{16}O_2$ als mit Bestimmtheit nachgewiesen betrachtet, enthalten seien. Er glaubt, daſs in dem der Pflanze frisch entflossenen Safte nur die Substanz $C_{20}H_{16}$, für welche er Payen's Benennung reine Gutta beibehält, vorkommt, und daſs die Substanzen $C_{20}H_{16}O$ und $C_{20}H_{16}O_2$ und wahrscheinlich eine ganze Reihe solcher Oxydationsstufen durch die Einwirkung der Luft auf die erste entstehen; neben diesen auch Ameisensäure. Die reine Gutta stellte er dar durch Ausziehen der Gutta-Percha mit Wasser und Salzsäure und Behandeln mit kochendem Aether, wo sich fast Alles, bis auf einige schwarze Flocken, löst, Erkaltenlassen des Filtrats, Auspressen des sich Ausscheidenden und Wieder-

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 277; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 186; Rép. chim. pure II, 192; J. pharm. [3] XXXVII, 314.

holung dieser Behandlung mit ihm, bis zuletzt die ätherische Flüssigkeit nach dem Erkalten Nichts mehr gelöst enthält (die reine Gutta ist in kaltem Aether unlöslich, wird aber nach längerer Einwirkung der Luft darin löslich). Für die reine Gutta fand er die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ und folgende Eigenschaften. Als feines Pulver ist sie ganz weifs; sie sintert unter 100° zusammen und wird durchsichtig (beim Erkalten trübt sie sich dann etwas und die Trübung wird bei längerem Stehen stärker); bei 150° fängt sie an zu schmelzen und wird sie zu einer zähen Masse; bei 180° beginnt die Destillation einer öligen Flüssigkeit; bei 210° erfüllt sich die Masse mit Dampfblasen und bei 280° beginnt starkes Schäumen. Ozonisirter Sauerstoff greift die Gutta stark an. Auch salzs. Gas wirkt stark auf sie ein, wobei sie braunschwarz wird, zusammenschrumpft und oberflächlich geschmolzen aussieht. Mit Wasser und Salzsäure ausgezogene Gutta-Percha wurde einem Strome von trockenem salzs. Gas ausgesetzt, und die braune Masse mit Aether behandelt, worin sie sich gröfstentheils löste; das Ungelöste war eine braune gallertartige aschefreie Masse, die bei 110° getrocknet 72,98 pC. C, 9,05 H und 3,86 Cl ergab; der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung gab an kalten Alkohol eine nach dem Eindampfen dieser Lösung in kaltem Alkohol unlösliche, in siedendem lösliche schwarze klebrige Substanz ab, welche nach dem Trocknen bei 100° 83,54 pC. C, 11,49 H und 5,26 Cl ergab. Gutta-Percha.

Payen (1) fand, dafs Gutta-Percha, die in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich, weifs, biegsam und zähe war, in dünnen Blättchen öfteren Temperaturveränderungen zwischen 10 und 50°, Feuchtigkeit und Trocknen, und dem Einflufs des Sonnenlichtes ausgesetzt, zu einer gelblichen harten brüchigen Substanz wurde, die nun theilweise in

(1) Rép. chim. appliquée I, 517.

Gutta-Percha. Alkohol und in Aether löslich und theilweise in Schwefelkohlenstoff unlöslich war (von 2,672 Th. löste wasserfreier Alkohol 0,322, rectificirter Aether 0,248 und Schwefelkohlenstoff 0,700 Th. und 1,402 Th. blieben ungelöst). Die im Alkohol gelöste Substanz war dem Fluavil ähnlich, nur erst bei höherer Temperatur schmelzend; das in Aether Lösliche war eine körnige gelbliche, kaum bei 100° schmelzende Substanz; das in Schwefelkohlenstoff Gelöste war weifs, weich und dehnbar wie reine Gutta; das in den genannten Flüssigkeiten Unlösliche war gelblich, brüchig, löslich und aufschwellend in Benzol, Terpentinöl und Chloroform, einschrumpfend in krystallisirbarer Essigsäure und Ammoniakflüssigkeit.

Farbstoffe. Hämatoxylin. O. Hesse (1) hat die im vorhergehenden Jahresberichte, S. 478 angeführten Resultate seiner Untersuchungen über das Hämatoxylin, vervollständigt durch weitere Untersuchungen veröffentlicht. Wir heben hier nur das die frühere Mittheilung Ergänzende hervor. Wird saures schwefligs. Ammoniak tropfenweise zur Lösung von Hämatoxylin in gesättigter Boraxlösung gesetzt, so scheidet sich (wie früher angegeben) amorphes Hämatoxylin als schleimiger Niederschlag aus, der bei dem Kochen der Flüssigkeit verschwindet und bei dem Erkalten derselben wieder zum Vorschein kommt; bei fortgesetztem Zusatz von saurem schwefligs. Ammoniak zu der syrupösen Flüssigkeit erreicht man bald den Punkt, bei welchem das amorphe Hämatoxylin verschwindet, und dann erhält man sehr bald Krystalle von Hämatoxylin. Löst man amorphes Hämatoxylin

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 332; die neuen Resultate auszugsweise auch Chem. Centr. 1859, 634; Rép. chim. pure I, 489.

in siedendem Wasser und setzt einen Tropfen Salzsäure Hämatoxylin. hinzu, so daſs eben nur eine saure Reaction entsteht, so erhält man sehr bald Krystalle von Hämatoxylin, gewöhnlich $C_{32}H_{14}O_{12} + 2HO$. — Erdmann war bei seiner Untersuchung des Hämatoxylins zu dem Resultate gekommen, dasselbe verbinde sich unter Abgabe von Wasserstoff und Aufnahme von Sauerstoff mit Ammoniak. Gerhardt hatte, wie für das Hämatoxylin, auch für diese Verbindung die von Erdmann gegebene Formel abgeändert. Hesse erhielt die letztere Verbindung in reichlicherer Menge als nach dem von Erdmann befolgten Verfahren in der Art, daſs er 10 bis 12 Grm. Hämatoxylin in einer Digerirflasche in einer zur Bildung von Hämateïn-Ammoniak unzureichenden Menge Ammoniakflüssigkeit löste, die (wenn nöthig filtrirte) warme Lösung in eine flache Porcellanschale gab und diese lose bedeckt unter zeitweiligem Zusatz von etwas Ammoniak (die Flüssigkeit muſs stets nach Ammoniak riechen) an einem kühlen Orte stehen lieſs; nach 2 bis 3 Tagen ist gewöhnlich die Verbindung auskrystallisirt (bei längerem Stehenlassen wäre Verunreinigung der Krystalle durch unkrystallisirbare Substanzen zu erwarten). Die von der Flüssigkeit getrennte und ausgepreſste krystallinische Verbindung (sie läſst sich ihrer Leichtzersetzbarkeit wegen nicht umkrystallisiren) ergab als wahrscheinlichste Zusammensetzung $C_{32}H_9(NH_4)O_{10} + 8HO$; sie giebt im Exsiccator viel Wasser und Ammoniak ab, einen anderen Theil Wasser mit Ammoniak bei 100°, und erst bei 130° wird das Gewicht constant, wo aber auch der ganze Ammoniakgehalt entwichen ist (das rückbleibende schwarz-violette grünlich-schimmernde Pulver hat die Zusammensetzung $C_{32}H_{10}O_{10}$; es ist sehr hygroscopisch; es löst sich in wässerigem Ammoniak mit Purpurfärbung). Saures schwefligs. Ammoniak giebt in einer Lösung von Hämateïn-Ammoniak einen gallertartigen Niederschlag, der beim Kochen verschwindet; die Vermuthung, daſs das Hämateïn hierbei wieder zu Hämatoxylin werden

könne ($C_{32}H_{10}O_{10} + 4HO + S_2H(NH_4)O_6 = C_{32}H_{14}O_{12} + S_2H(NH_4)O_8$), fand sich nicht bestätigt. Die Lösungen von Chlorkalium, Chlorammonium und besonders Chlornatrium (nicht aber von unterschwefligs. Natron) erzeugen in einer wässerigen, nicht allzu verdünnten Lösung von Hämateïn-Ammoniak amorphe, je nach dem Fällungsmittel verschieden gefärbte Niederschläge. Hesse ist geneigt, das Hämateïn $C_{32}H_{10}O_{10}$ als $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{10}O_8\\C_{32}H_{10}O_8\end{matrix}\right\} O_4$, als das Anhydrid einer zweibasischen Säure, deren Hydrat $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{10}O_8\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$ das Erdmann'sche Hämateïn wäre, anzusehen.

Farbstoffe der Krappwurzel.

E. Schunck (1) hat die Resultate seiner Untersuchungen über die Farbstoffe der Krappwurzel, über welche wir in dem Maſse, wie sie bekannt wurden, bereits berichteten (2), zusammengestellt. Wir können auf die früheren Berichte verweisen und bemerken noch, daſs Schunck's Zusammenstellung die von Stokes bezüglich der optischen Eigenschaften des Purpurins und des Alizarins, namentlich der Einwirkung ihrer Lösungen aut das Spectrum und wie sich darauf eine Nachweisung dieser Substanzen gründen lasse, erhaltenen Resultate beigefügt sind.

Ueber die Darstellung von Alizarin vergl. den Bericht über technische Chemie bei Färberei.

Quercitrin u. Quercetin.

Rochleder (3) hat zu dem, was über das Vorkommen des Quercitrins bekannt ist, noch hinzugefügt, daſs dieser Farbstoff auch in der Roſskastanie enthalten ist. Die völlig entwickelten Blätter dieses Baumes enthalten

(1) Chem. Soc. Qu. J. XII, 198; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 67, 158, 166; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 386. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 767 u. 1123; f. 1849, 456; f. 1851, 533; f. 1853, 526; f. 1854, 620; f. 1855, 665; f. 1856, 633 f. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXIII, 565; J. pr. Chem. LXXVII, 34; Chem. Centr. 1859, 166.

eine, wenn auch nicht bedeutende Menge von Quercitrin. Quercitrin u. Quercetin.
In der Rinde des Stammes und der Zweige, in den Tegminibus der Knospen, in den noch in den Knospen eingeschlossenen unentwickelten Blättern war Quercitrin nicht nachzuweisen; die im Herbste gelb gewordenen und abgefallenen Blätter ergaben nur Spuren desselben. Die reifen Samen der Rofskastanie enthalten aber Quercitrin; es ist dies der gelbe Farbstoff, welchen Fremy in diesen Samen neben Saponin und einem krystallisirbaren Bitterstoffe gefunden hatte. Namentlich endlich sind in den Blüthen der Rofskastanie Quercitrin und Quercetin vorhanden. — Zur Darstellung des Quercitrins oder Quercetins aus der Quercitronrinde, dem besten Material dafür, fand Rochleder folgendes Verfahren vorzugsweise geeignet. Die Rinde wurde mit so viel Wasser, dafs dieses die erstere einige Linien hoch bedeckte, zum Sieden erhitzt, die siedende Flüssigkeit durch Leinwand geseiht und der Rückstand ausgeprefst, das Decoct zum Erkalten hingestellt und die einmal ausgekochte Rinde noch einmal mit Wasser in derselben Weise behandelt; das erste Decoct setzte eine nicht unbedeutende Menge von unreinem Quercitrin, das zweite nur wenig ab; die mittelst feiner Leinwand vom Ausgeschiedenen getrennte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, die sich ausscheidenden rehfarbenen Flocken abfiltrirt, die Flüssigkeit unter stetem Umrühren im Wasserbade erhitzt, so lange die Menge des sich abscheidenden Quercetins noch zunahm, und dieses noch heifs abfiltrirt. Das unreine Quercitrin und das unreine Quercetin wurde gereinigt durch Zerreiben mit wenig Weingeist von 35° B. und Erhitzen des Brei's im Wasserbade, Abtropfenlassen der heifsen Masse auf Leinwand, Auspressen des Rückstandes, Lösen desselben in heifsem Weingeist, Zusatz von siedendem Wasser bis zum Erscheinen deutlicher Trübung, und Wiederholung der letzteren Operationen mit dem bei dem Abkühlen sich ausscheidenden Farbstoff.

Quercitrin u. Quercetin.

Hlasiwetz (1) hat gezeigt, dafs das Quercetin, welches nach Rigaud's Versuchen (2) neben Zucker bei der Spaltung des Quercitrins entsteht, selbst wieder gespalten werden kann. In die in einer Silberschale befindliche heifse, sehr concentrirte Lösung von 3 Th. Kalihydrat wird 1 Th. Quercetin eingetragen, kochend eingedampft und die Masse zuletzt so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe eine Lösung giebt, deren gelbe Farbe an der Luft rasch in roth übergeht und welche von Salzsäure nicht mehr flockig gefällt wird; der dann vom Feuer genommenen Masse wird sofort Wasser zugesetzt, die augenblicklich sich röthende Lösung mit Salzsäure neutralisirt, die nach dem Erkalten und einigem Stehen von einer flockigen Ausscheidung (3) abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, aus der alkoholischen Lösung der Alkohol abdestillirt und das rückständig Bleibende wieder in Wasser gelöst; bei Zusatz von einfach-essigs. Bleioxyd zu dieser Lösung wird eine Substanz als bräunlicher Niederschlag gefällt, während eine andere gelöst bleibt. Letztere ist *Phloroglucin*, die dem Orcin so ähnliche Zuckerart, welche Hlasiwetz als Zersetzungsproduct des Phloretins gefunden hatte (4).

(1) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 401; Ann. Ch. Pharm. CXII, 96; J. pr. Chem. LXXVIII, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 132; Rép. chim. pure II, 139. — (2) Jahresber. f. 1854, 615. — (3) Diese grünlichgelbe flockige Masse, welche in sehr wechselnden Mengen sich ausscheidet, läfst bei der Behandlung mit viel siedendem Wasser unzersetzt gebliebenes Quercetin ungelöst zurück, und aus der resultirenden wässerigen Lösung krystallisirt manchmal in glänzenden Schüppchen ein in kaltem Wasser nur spurenweise löslicher, in seinen Reactionen dem Quercetin sich ähnlich verhaltender (nur dafs seine Lösung nach Zusatz von Alkali an der Luft grün wird, während die des Quercetins unter gleichen Umständen sich bräunt) Körper, in welchem (nach dem Trocknen bei 100°) 62,4 u. 62,2 pC. C und 4,3 u. 4,1 H gefunden wurden; bei abermaligem Behandeln dieses Körpers mit Kali in der Hitze giebt er wieder etwas Phloroglucin und Quercetinsäure. — (4) Jahresber. f. 1855, 701.

— Aus dem bräunlichen Bleiniederschlag wird durch Anrühren desselben mit Wasser, Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff, Auswaschen des Schwefelblei's mit heifsem Wasser, Einkochen der stark gefärbten wässerigen Flüssigkeit in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre und Krystallisirenlassen unter einer Glocke, Reinigen der braunen Krystalle durch Lösen derselben in der Siedehitze, Entfärben der Lösung mit Thierkohle, Heifsfiltriren und Krystallisirenlassen das zweite Spaltungsproduct des Quercetins, eine der Gallussäure nicht unähnliche schwache Säure, die als *Quercetinsäure* benannt wurde, erhalten. Dieselbe bildet feine seideglänzende Nadeln, welche in der Wärme verwittern, in einer Röhre erhitzt theilweise sublimiren. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. Die beim Stehen an der Luft sich allmälig gelb färbende wässerige Lösung reagirt sehr schwach sauer und schmeckt etwas adstringirend, reducirt Silber aus seiner Lösung, wird durch Eisenchlorid intensiv blauschwarz, durch die Einwirkung der Luft nach Zusatz von etwas Alkali (wo sie gelbe Färbung annimmt) allmälig prächtig carminroth gefärbt. Löst man Quercetinsäure in concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung, so wird die Lösung rothbraun und Wasser fällt dann rothe Flocken, welche gleichfalls die Eigenschaft haben, sich in verdünnten Alkalien oder Ammoniak mit Purpurfarbe zu lösen. Die Zusammensetzung der bei 120 bis 130° getrockneten Quercetinsäure ergab sich entsprechend der Formel $C_{34}H_{12}O_{16}$, der Wassergehalt der krystallisirten entsprechend der Formel $C_{34}H_{12}O_{16} + 7\,HO$ [für eine sicherere Feststellung der Formel durch Bereitung und Untersuchung von Salzen reichte das Material nicht (1)]; Quercitrin u. Quercetin.

(1) Die Ausbeute an Quercetinsäure nach dem angegebenen Verfahren ist immer nur gering; ein ausgiebigeres aufzufinden gelang indessen nicht. Mittelst Baryt liefs sich keine Spaltung des Quercetins

Quercitrin u. Quercetin. Hlasiwetz hebt hervor, daſs mit dieser Formel die Quercetinsäure mit der Ellagsäure $C_{28}H_6O_{16}$ homolog sein könne und zu dem Aesculetin $C_{36}H_{12}O_8$ in derselben Beziehung stände wie die Essigsäure zur Acrylsäure. — Hlasiwetz betrachtet das Quercetin als $C_{46}H_{16}O_{20}$ (Rigaud's Analysen des bei 100° getrockneten Quercetins entsprachen der Formel $C_{46}H_{17}O_{21}$; nach Hlasiwetz enthält es dann noch Wasser, welches aber selbst bei 200° noch nicht vollständig weggehe und wahrscheinlich gänzlich erst bei Temperaturen über 220°, wo Zersetzung des Quercetins bereits beginnt, entweiche), und die Spaltung desselben zu Phloroglucin und Quercetinsäure als vor sich gehend entsprechend der Gleichung : $C_{46}H_{16}O_{20} + 2HO = C_{12}H_6O_6 + C_{34}H_{12}O_{16}$. Er betrachtet es als möglich, das Phloroglucin könne als rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, das Quercetin $\left.\begin{matrix}C_{34}H_{10}O_{12}\\H.C_{12}H_5O_4\end{matrix}\right\}O_4$, und der S. 524 in der Anmerkung beschriebene Körper $\left.\begin{matrix}C_{34}H_{10}O_{12}\\(C_{12}H_5O_4)_2\end{matrix}\right\}O_4$ haben. Mit dem letzteren Körper, wenn nicht mit dem Quercetin selbst, hat nach Hlasiwetz' Erörterung das Luteolin (1) groſse Uebereinstimmung; für sehr wahrscheinlich hält Derselbe ferner, daſs Rhamnin und Rhamnetin (2) dasselbe sind wie Quercitrin und Quercetin, und auch das Thujin und Thujetin (3) betrachtet er als dem Quercitrin und Quercetin sehr nahe stehend. Dem Quercitrin legt er, mit Berücksichtigung der von Rigaud daraus erhaltenen Zuckermenge, die Formel $C_{70}H_{36}O_{40} = 2C_{12}H_{12}O_{12} + C_{12}H_6O_6 + C_{34}H_{12}O_{16} - 6HO$ bei, und erörtert, in welcher Weise die in ziemlicher Anzahl und von verschiedenen Chemikern

bewirken; als Quercetin mit verdünnter Kalilauge auf 160° erhitzt wurde, trat zwar Spaltung aber auch tiefer gehende Zersetzung der Producte ein. — (1) Jahresber. f. 1856, 634. — (2) Jahresber. f. 1858, 474. — (3) Jahresber. f. 1858, 518 f.

vorliegenden Analysen des Quercitrins durch Annahme, dafs in mehreren Fällen die analysirten Substanzen noch Wasser zurück gehalten haben, sich mit dieser Formel in Uebereinstimmung bringen lassen. Er stellt Thatsachen zusammen, welche ihn die Frage aufwerfen lassen, ob es verschiedene Arten Quercitrin, welche verschiedene Mengen von Zucker zu liefern im Stande sind, gebe. — Schliefslich verbreitet sich Hlasiwetz noch über das Vorkommen des Quercitrins in Pflanzen und darüber, dafs Quercitrin und die Spaltungsproducte desselben unter dem Einflufs sehr verbreitet vorkommender Reagentien eine grofse Zahl der an Pflanzen sich zeigenden Farben hervorbringen könnten.

Farbstoff im Buchwaizen.

Es wurde bereits im Jahresber. f. 1857, S. 489 angeführt, dafs Schunck die Angabe nicht bestätigt fand, aus den Blättern des gemeinen Buchwaizens (Polygonum fagopyrum) lasse sich durch Gährung derselben Indigblau erhalten, dafs er aber aus diesen Blättern einen krystallisirbaren gelben Farbstoff erhielt. Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des letzteren hat er jetzt ausführlichere Mittheilungen gemacht (1). Die Blätter der ganz ausgewachsenen Pflanze werden mit kochendem Wasser behandelt, das durchgeseihte trübe grünliche Decoct mit etwas essigs. Bleioxyd versetzt, so dafs die Flüssigkeit geklärt aber der Farbstoff nicht gefällt wird, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und siedend von dem gelblich-grünen Niederschlag abfiltrirt, das goldgelbe Filtrat mit etwas Essigsäure versetzt, wo es hellgelb wird und nach einigem Stehen gelbe Krystallnadeln giebt, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und aus siedendem Alkohol gereinigt werden. Der so erhaltene gelbe Farbstoff ist

(1) Aus d. Memoirs of the Lit. and Phil. Soc. of Manchester, 1858, in Chem. Gaz. 1859, 201; im Ausz. Rép. chim. pure I, 438; Anzeige der Resultate Chem. Centr. 1859, 911; Dingl. pol. J. CLIV, 396.

Farbstoff im Buchwaizen. neutral, geschmacklos, schmilzt auf Platinblech erhitzt zu einer braunen Flüssigkeit und verbrennt dann, ist schwer löslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, leichter löslich in siedendem Alkohol, wird durch starke Salzsäure ohne Zersetzung dunkler gefärbt, durch kalte Schwefelsäure gelöst (Wasser fällt den gelben Farbstoff aus dieser Lösung wieder), durch heifse zersetzt, durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure anscheinend nicht verändert, durch siedende Salpetersäure zu Oxalsäure umgewandelt, in Wasser suspendirt durch eingeleitetes Chlor unter Bildung einer bräunlichgelben zähen Substanz zersetzt, durch wässerige Alkalien, Baryt- oder Kalkwasser unzersetzt gelöst (die tiefgelben Lösungen scheinen bei längerer Einwirkung der Luft Zersetzung zu erleiden, denn auf Zusatz von Säuren scheidet sich dann der Farbstoff nicht wieder aus). Die wässerige Lösung giebt mit essigs. Thonerde einen gelben flockigen Niederschlag (die überstehende noch gelbe Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak unter Entfärbung eine neue Menge gelben Niederschlags), mit schwefels. Eisenoxydul grünliche Färbung (an der Luft wird dann die Flüssigkeit dunkelgrün und scheidet sie ein dunkelgrünes Pulver aus), mit Eisenchlorid olivenbraune Färbung, mit essigs. Bleioxyd einen chromgelben Niederschlag, mit essigs. Kupferoxyd grünlichgelbe Färbung und bei dem Kochen einen ebenso gefärbten Niederschlag, der sich bei dem Erkalten fast vollständig wieder löst. Die Zusammensetzung des Farbstoffes entsprach der Formel $C_{36}H_{20}O_{20}$, die der Bleiverbindung der Formel $C_{30}H_{18}O_{18}$, 2PbO. Wie bereits früher mitgetheilt, betrachtet Schunck diesen Farbstoff als identisch mit dem s. g. Rutin o. Rutinsäure (1) und auch mit dem Ilixanthin (2).

(1) Jahresber. f. 1851, 562; f. 1853, 535. Dann wäre der Farbstoff auch identisch mit Quercitrin; vgl. Jahresber. f. 1855, 698. — (2) Jahresber. f. 1857, 521.

Nach J. Nicklès (1) enthalten die reifen Beeren von *Ligustrum vulgare* einen in Wasser und in reinem oder ätherhaltigem Weingeist löslichen, in Aether unlöslichen carmoisinrothen Farbstoff, welcher stickstofffrei ist, bei 48stündigem Kochen mit reinem Wasser sich nicht verändert, durch Alkalien grün gefärbt (Nicklès empfiehlt diese Reaction zum Nachweis von zweifach-kohlens. Kalk in Wasser), durch Säuren dann wieder geröthet wird. Dieser Farbstoff, dessen Reindarstellung noch nicht gelang, wird von Nicklès als *Ligulin* bezeichnet. Farbstoff in den Beeren v. Ligustrum vulgare.

Ueber Farbstoffe vgl. auch bei Pflanzenchemie und den Bericht über technische Chemie bei Färberei.

Nach Fremy (2) bestehen die Wandungen der Pflanzenzellen nicht aus einer einzigen Substanz, sondern aus mehreren. Bei der Behandlung stärkmehlfreier Zellen mit wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak löst sich die äufsere Membran und aus dieser Lösung kann man die Cellulose im reinen Zustande niederschlagen; die innere Membran bleibt ungelöst, färbt sich aber in Folge der Umwandlung der Pektinverbindungen zu pektins. Kupferoxyd grün, und bei der Behandlung der so veränderten Membran mit Säuren wird die Pektinsäure ausgeschieden und kann dann mittelst Kali gelöst werden. Die Zellen von Früchten und Wurzeln lassen sich auf die eben angegebene Art leicht zerlegen, nicht aber die Zellen, welche das Mark gewisser Bäume und das schwammige Gewebe der Champignons ausmachen; letztere Zellen werden durch wässeriges Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

(1) J. pharm. [3] XXXV, 328; Sill. Am. J. [2] XXIX, 326; im Ausz. Rép. chim. pure I, 496; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 407. Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 787. — (2) Compt. rend. XLVIII, 202; J. pharm. [3] XXXV, 81; im Ausz. Rép. chim. pure I, 269.

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

Kupferoxyd-Ammoniak nicht angegriffen. Fremy ist auf Grund dieser Erfahrung geneigt, die Existenz mehrerer Arten Cellulose anzunehmen. — Er hat aus den Pflanzenzellen aufser Cellulose, Pektinsubstanz und stickstoffhaltigen Körpern noch eine wahre Säure dargestellt, für welche er die Bezeichnung *Cellulinsäure* (*acide cellulique*) vorschlägt. Diese Säure entsteht stets bei der Einwirkung von Säuren oder von Alkalien auf die Wandungen der Zellen von Früchten oder Wurzeln; sie stammt weder von der Cellulose noch von dem Pektin, denn diese beiden Substanzen liefern sie nach vorgängiger Reinigung nicht. Man erhält diese Säure durch Behandlung der vollständig ausgewaschenen inneren Masse von Früchten oder Wurzeln mit Kalk; das in Wasser leichtlösliche Kalksalz der neuen Säure wird durch Alkohol gefällt und mittelst Oxalsäure zersetzt. Die Cellulinsäure ist löslich in Wasser; ihr saurer Charakter ist dem der Aepfelsäure vergleichbar; sie ist nicht flüchtig; sie reducirt leicht Gold- und Silbersalze. (Vgl. S. 540.)

Payen (1) hat zugegeben, die Pektose als Bestandtheil der Zellenwandungen nicht wahrgenommen zu haben; was das verschiedene Verhalten verschiedener Arten Cellulose gegen Lösungsmittel betrifft, so hat er sich mehr dahin ausgesprochen, dafs dies auf dem ungleichen Cohäsionszustand der Cellulose und Beimengungen derselben beruhe, als dafs er die Existenz verschiedener Arten (isomerer Modificationen) Cellulose zugegeben hat.

In einer weiteren Mittheilung über die unterscheidenden Merkmale der Holzfasern, der Bastfasern und des Zellgewebes, welches das Mark der Bäume ausmacht, spricht sich zunächst Fremy (2) darüber aus, dafs man bisher die schlauchartigen und faserigen Gewebe der Pflanzen als wesentlich aus Einer Substanz, der Cellulose,

(1) Compt. rend. XLVIII, 210. — (2) Compt. rend. XLVIII, 275; J. pharm. [3] XXXV, 185; im Ausz. Rép. chim. pure I, 270.

bestehend angesehen habe. Er widerspricht dem, auf Grund davon, dafs wässeriges Kupferoxyd-Ammoniak die Bastfasern aller Pflanzen wie auch das Utriculargewebe der Früchte sofort auflöst, während es auf das Mark der Bäume nicht einwirkt und auch das Fasergewebe, aus welchem das Holz besteht, ungelöst läfst. Er widerspricht ferner der Auffassung, als ob verschiedene Cohäsionszustände die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens sein könnten (die Löslichkeit celluloseartiger Substanzen stehe in keiner Beziehung zu der Härte derselben), oder als ob Beimengungen dasselbe bedingen könnten. Er betrachtet es als bewiesen, dafs hier verschiedene und zwar nach den vorliegenden Analysen isomere Substanzen existiren, und wendet sich dann zu der Erörterung, ob sich diese Substanzen nicht durch Reagentien in der Art verändern lassen, dafs sie alle in einen und denselben Zustand übergehen. Seine ersten Versuche in dieser Richtung hat er mit s. g. Reispapier angestellt, das in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak auch auf jede jetzt mögliche Art gereinigt unlöslich ist; wird diese Substanz mit verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien gekocht, so wird sie bald durchsichtig, schwillt auf und wird zu in Kupferoxyd-Ammoniak löslicher Cellulose umgewandelt. Das schwammige Gewebe der Champignons wird selbst durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht in Kupferoxyd-Ammoniak löslich.

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

Dagegen, mehrere Arten Cellulose anzunehmen, sprach sich Payen (1) in einer Abhandlung über die Pflanzengewebe und ein neues Unterscheidungsmerkmal für Cellulose und Stärkmehl aus, in welcher er hervorhebt, dafs die Härte der aus Cellulose bestehenden Substanzen keinen Mafsstab für den Cohäsionsgrad der Cellulose in ihnen abgiebt, und zu folgenden Schlufsfolgerungen kommt :

(1) Compt. rend. XLVIII, 319.

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

Die Cellulose in dem Mark der Stengel unter und über der Erde von krautartigen und holzigen Pflanzen ist nicht viel von derjenigen verschieden, aus welcher die spinnbaren Fasern, die Baumwollenfasern und die Zellen der verschiedenen Pflanzengewebe bestehen. Alle Bastfasern sind nicht homogen; bei einigen bestehen die Wandungen aus concentrischen Lagen fast reiner Cellulose, die direct in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak löslich ist, während in anderen mit mehr oder weniger fremdartigen Substanzen durchdrungene Cellulose sich findet, die sich nur nach genügender Reinigung löst. Die Verschiedenheiten, welche die ursprünglich stets gleichartige Cellulose in den Pflanzenorganismen zeigt, hängen namentlich ab von den sehr verschiedenen Graden ihrer allmälig zunehmenden Cohäsion und von den organischen oder unorganischen Substanzen, mit welchen die Cellulose durchdrungen oder verbunden ist. Bezüglich der Erkenntniſs dieser Substanzen in den verschiedenen holz- oder krautartigen Substanzen bleibt noch viel zu thun; möglich auch, daſs man mehrere mit der reinen Cellulose nicht identische sondern nur isomere Körper auffindet, aber der Nachweis, daſs solche Körper existiren, ist noch nicht erbracht.

Was Fremy (1) hierauf replicirt und Payen (2) duplicirt hat, lehrt neue Thatsachen nicht kennen. Wohl aber thun dies Mittheilungen von Pelouze. Wie Dieser schon vorher (3) mitgetheilt hatte, löst sich die durch eine schwache Säure aus ihrer Lösung in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak gefällte Cellulose in Salzsäure von solcher Verdünnung, daſs Papier, Charpie, Baumwolle u. a. sich nicht darin lösen; und durch Behandlung der Cellulose mit geschmolzenem Kalihydrat bei 150 bis 190°, Lösen des Products in Wasser und Zusatz einer Säure hatte er eine

(1) Compt. rend. XLVIII, 325. — (2) Compt. rend. XLVIII, 326. — (3) Compt. rend. XLVIII, 210; J. pharm. [3] XXXV, 88.

Substanz erhalten, die sich auf dieselbe Art wie die gewöhnliche Cellulose zu Zucker umwandeln läfst, aber selbst in der Kälte in alkalihaltigem Wasser löslich ist. Von der letzteren Substanz hat nun Pelouze hervorgehoben (1), dafs sie mit der gewöhnlichen Cellulose isomer ist; er hat weiter noch mitgetheilt, dafs sehr concentrirte Salzsäure die Cellulose leicht auflöst und bei alsbaldigem Zusatz von Wasser zu dieser Lösung ein weifser Niederschlag von Cellulose entsteht, während die Lösung nach 1 bis 2 Tagen durch Wasser nicht mehr gefällt wird sondern ganz das Verhalten einer Lösung von Krümelzucker zeigt, und endlich, dafs die Cellulose schon durch Wasser, welches nur wenige Procente Salzsäure oder Schwefelsäure enthält, bei längerem Kochen zu zuckerartiger Substanz umgewandelt wird (2). Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

Payen (3) hat die Existenz verschiedener isomerer Arten Cellulose nun, soweit Pelouze's Versuche dieselbe nachweisen, anerkannt. Weitere Mittheilungen von Payen (4), dafs Pflanzencellulose, welche in Kupferoxyd-Ammoniak unlöslich ist, die Löslichkeit in diesem Reagens durch längeres Kochen mit Essigsäure, wobei ihre Structur unversehrt bleibt, erlangen kann, sollen darthun, dafs solche Unlöslichkeit nicht die Existenz einer von der löslichen chemisch zu unterscheidenden Art Cellulose nachweisen könne, und dafs sich noch immer allgemein sagen lasse, das Gerüste der Pflanzen, die Wandungen der Pflanzenzellen, der Fasern und der Gefäfse bestehen aus Cellulose. — Fremy (5) wiederum beharrt bei seinen Ansich-

(1) Compt. rend. XLVIII, 327; J. pharm. [3] XXXV, 209; Instit. 1859, 49; Rép. chim. pure I, 272; Dingl. pol. J. CLI, 394. — (2) Dafs dieses Verhalten der Cellulose schon früher bekannt war und Verfahren beschrieben waren, auf diese Art Zucker und aus diesem Weingeist zu bereiten, hat Weil erinnert und Pelouze anerkannt (Compt. rend. XLVIII, 1027; vgl. Jahresber. f. 1854, 625; f. 1855, 891 f.). — (3) Compt. rend. XLVIII, 328. — (4) Compt. rend. XLVIII, 358. — (5) Compt. rend. XLVIII, 360.

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

ten, die er nun dahin resumirt : Die schlauchartigen und faserigen Gewebe zeigen bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften solche Verschiedenheiten, daſs man sie nicht als stets dieselbe, nur durch den Aggregationszustand oder die Beimischung fremdartiger Körper in ihrem Verhalten abgeänderte Substanz betrachten kann. Die Epidermis der Pflanzen, der Kork, die Bastfasern, die Holzfasern, das Zellgewebe des Markes, das Zellgewebe der Früchte, das schwammige Gewebe der Champignons, überhaupt alle die Gewebe, welche das Gerüste der Pflanzen bilden, zeigen veränderliche Zusammensetzung und bestehen oft aus verschiedenen organischen Substanzen. Um die Natur dieser organischen Substanzen festzustellen, darf man kräftig wirkende Agentien, wie Säuren und Alkalien, nicht anwenden, da diese specifisch verschiedene Substanzen zu derselben Substanz umwandeln können. Es giebt keine wohlbegründete Erfahrung, welche bewiese, daſs die Grundeigenschaften der Substanz der Zellen oder Pflanzenfasern je nach dem Aggregationszustand oder der Beimischung fremdartiger Substanzen verschieden seien; es sind vielmehr specifisch verschiedene isomere Substanzen anzunehmen. — Payen (1) sucht hierauf geltend zu machen, daſs er zur Entfernung der fremdartigen Substanzen nur solche Agentien, welche nicht kräftig wirkende seien (z. B. die Essigsäure), angewendet habe.

Weitere Beweise dafür, daſs es specifisch verschiedene Arten Cellulose gebe, hat Fremy (2) in einer Abhandlung über die Cuticula veröffentlicht. Dafür, daſs die Beimischung unorganischer Substanzen die Grundeigenschaften der Cellulosesubstanz nicht abändere, führt Fremy als Beweis an, daſs man bei gleichbleibendem Gehalt an

(1) Compt. rend. XLVIII, 362. — (2) Compt. rend. XLVIII, 667; J. pharm. [3] XXXV, 321; im Ausz. Instit. 1859, 121; Rép. chim. pure I, 357.

unorganischen Substanzen die Eigenschaften der Cellulosesubstanz sich ändern lassen könne; so wird das in Kupferoxyd-Ammoniak unlösliche Pflanzenmark durch mehrstündiges Erhitzen auf eine 150° nicht übersteigende Temperatur in diesem Reagens löslich, und dieselbe Umwandlung erleidet das Utriculargewebe des Markes durch 24 stündiges Behandeln mit siedendem Wasser, aber in beiden Fällen bleibt der Gehalt an Mineralsubstanzen derselbe und nur die organische Substanz ist es, welche Veränderung erleidet. Fremy will die Benennung *Cellulose* auf die Cellulosesubstanz, welche sich in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak direct löst, beschränkt haben und schlägt vor, die isomere, erst nach der Behandlung mit chemischen Agentien in diesem Lösungsmittel lösliche Substanz als *Paracellulose* zu benennen. — Was die Untersuchungen Fremy's über die Cuticula betrifft, so giebt er zuerst als erleichtertes Darstellungsverfahren an: die Epidermis der Blätter falls dieselbe sich leicht ablösen läfst, oder die Blätter selbst eine halbe Stunde lang mit verdünnter Salzsäure sieden zu lassen, die Membranen mit vielem Wasser zu waschen, die Cellulose durch Behandlung mit wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak in Lösung zu bringen, das Ungelöste mit Wasser, mit Salzsäure (zur Entfernung des Ammoniaks und des Kupferoxyds), mit verdünnter Kalilösung (zur Entfernung eiweifsartiger und Pektin-Substanzen) und mit Alkohol und mit Aether (zur Entfernung fetter Körper) zu behandeln; die mikroscopische Untersuchung zeige dann, dafs alles schlauchartige und faserige Gewebe verschwunden und nur eine structurlose, mit Oeffnungen durchsetzte Membran geblieben ist. Die genauer untersuchte Cuticula der Blätter vom Aepfelbaum ergab 1,0 bis 1,5 pC. an (vorzugsweise aus Kalksalzen bestehender) Asche; sie wird durch alle neutralen Lösungsmittel nicht angegriffen, auch durch verdünnte Kalilösung, Ammoniak, wässeriges Kupferoxyd-Ammoniak, siedende Salzsäure, kalte Schwefelsäure und Salpetersäure nicht

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

verändert; sie zeigt nach dem Trocknen beträchtliche Elasticität; sie ergab 73,66 pC. Kohlenstoff, 11,37 Wasserstoff und 14,97 Sauerstoff, und Fremy hebt hervor, wie diese Zusammensetzung von der anderer Pflanzengewebe abweicht und der von fetten Körpern sich nähert. Bei der Einwirkung der Hitze giebt diese von Fremy als *Cutin* bezeichnete Substanz in der That fette Säuren; siedende Salpetersäure wirkt auf sie ein unter Bildung der Substanzen (namentlich auch von Korksäure), welche unter denselben Umständen auch aus fetten Körpern entstehen; siedende concentrirte Kalilösung verseift das Cutin vollständig, und aus der so entstehenden Seife läfst sich eine, anscheinend von der Oelsäure verschiedene flüssige fette Säure abscheiden.

Andererseits hat Payen (1) in einer Abhandlung über die verschiedenen Zustände der Cellulose in den Pflanzen und die Epidermis der Gewächse festzuhalten gesucht, dafs das verschiedene Verhalten, welches die s. g. Cellulosesubstanz zeigen kann, wesentlich von dem verschiedenen Aggregationszustande derselben und der Beimengung oder Verbindung fremdartiger Körper bedingt sein könne. Seiner Ansicht nach beruht hierauf die manchmal sich zeigende Unlöslichkeit der Cellulose in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak, oder selbst darauf, dafs zwischen den Fasern befindliche Luft die Berührung der Flüssigkeit mit dem Pflanzengewebe hindert. Er sah von unlöslicher Cellulose 45 pC. durch einfaches Zerreiben derselben in kaltem Wasser und selbst 75 pC. nach vorgängigem Trocknen bei 110° im leeren Raum löslich werden. Von unlöslicher Cellulose wurden durch Eingetauchtseinlassen derselben unter Wasser im leeren Raum und Gefrierenlassen des aufgequollenen Gewebes 57 pC. bei nachheriger öfters wiederholter Behandlung mit wässerigem Kupferoxyd-Am-

(1) Compt. rend. XLVIII, 772; im Ausz. Rép. chim. pure I, 359.

moniak löslich, und in der ungelöst bleibenden Substanz fanden sich 15,5 pC. Unorganisches. Als Pflanzenmark ohne weitere Vorbereitung in dünne Scheiben zerschnitten mit wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak geschüttelt und ausgezogen wurde, löste sich bald über die Hälfte der vegetabilischen Substanz, und Payen betrachtet das Gelöste als freie Cellulose, das Ungelöste als dicht Aggregirtes und mit unorganischen Substanzen Incrustirtes. Weiter führt Payen an, dafs die Cellulose der Bastfasern in schwedischem Filtrirpapier und Reispapier sich in dem genannten Reagens sogleich löst, während nur gehechelter oder selbst mit lauem Wasser gerösteter Flachs theilweise der Einwirkung dieses Reagens länger als 6 Stunden widersteht. Darauf hin, wie leicht oder schwer sich Cellulosesubstanz in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak löse, lasse sich also eine Unterscheidung isomerer Cellulosearten nicht basiren. — Bezüglich Fremy's Arbeit über die Cuticula erinnert Payen, dafs er schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dafs die peripherischen Theile der Pflanzen, wie die Epidermis und die Cuticula, mit fetten, mit stickstoffhaltigen und mit unorganischen Substanzen durchdrungen sind, und weiter an Mitscherlich's Untersuchungen (1), nach welchen der Kork, die Epidermis der Kartoffeln und die Cuticula von *Aloë lingua* bei der Behandlung mit Salpetersäure dieselben Producte (eine Reihe von Säuren, deren Endglieder Korksäure und Bernsteinsäure sind) geben, und dafs Derselbe ferner für die Epidermis der Kartoffeln eine der des Korks sich nähernde Zusammensetzung gefunden hat.

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

In einer Abhandlung über die chemische Zusammensetzung des Holzes legt Fremy (2) zuerst die Nothwen-

(1) Jahresber. f. 1850, 542. — (2) Compt. rend. XLVIII, 862; J. pharm. [3] XXXV, 401; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 221; im Ausz. Rép. chim. pure I, 488; Instit. 1859, 151.

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

digkeit dar, die drei Bestandtheile des Holzgewebes : die Fasern, das Zellgewebe und die eigentlichen Gefäſse, zu isoliren und für sich zu untersuchen. Um die Gefäſse des Holzes im reinen Zustande zu erhalten, läſst er auf dieses zuerst verdünnte Kalilauge einwirken, welche den Gerbstoff, die eiweiſsartigen und die Pektin-Substanzen auszieht, dann Salzsäure von stets steigender Concentration bis zuletzt rauchende Salzsäure angewendet wird, wo das Utriculargewebe sich theilweise löst und die Holzfasern in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak löslich werden, dann kalte Schwefelsäure, welche den Rest des Utricular- und Fasergewebes entfernt, und wascht das Rückständige mit Wasser, mit Alkohol und mit Aether. Der so dargestellte, durch seine Unlöslichkeit in concentrirten Säuren und Kupferoxyd-Ammoniak characterisirte Bestandtheil des Holzes, aus welchem die Gefäſse bestehen, wird von Fremy als *Vasculose* bezeichnet; derselbe löst sich in siedender concentrirter Kalilauge. Das Utriculargewebe, welches die Markstrahlen bildet, besteht aus *Paracellulose* (vgl. S. 535); auch diese, wie die Cellulose und die Vasculose, ist in siedender concentrirter Kalilauge löslich. Die Holzfasern sind hingegen in Kalilauge unlöslich. Bei der Behandlung von Holzspähnen mit verdünnter Kalilauge färbt sich die Flüssigkeit gelb; das Holzgewebe wird erst zerstört, wenn die Lauge so concentrirt geworden ist, daſs sie auf die Markstrahlen und die Gefäſse einwirken kann; wird dann die resultirende Masse mit Wasser behandelt, so bleiben nur die Holzfasern ungelöst zurück, die nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein weiſs erscheinen und nach Decaisne's mikroscopischer Untersuchung noch ihre gewöhnlichen Formen zeigen, nur bei allzulanger Einwirkung des Alkali's beträchtlich erweitert sind; Fremy benennt die so dargestellten weiſsen, leicht verfilzbaren Holzfasern als *Fibrose* und hebt als characteristische Merkmale derselben hervor die Unlöslichkeit in wässerigem Alkali, welches die Gefäſse und die Markstrahlen auflöst, die Lös-

lichkeit in concentrirter Schwefelsäure, welche die Gefäfse nicht auflöst, und die Unlöslichkeit in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak, welches die Cellulose sofort, aber die Holzfasern erst nach vorgängiger Umwandlung durch chemische Agentien löst. Die Fibrose löst sich wie die Cellulose in Schwefelsäure, aber ohne Dextrin zu bilden, denn bei Zusatz von Wasser zu der Lösung scheidet sich die organische Substanz alsbald in Form einer durchscheinenden dicken Gallerte aus. Fremy leugnet endlich die Existenz von s. g. incrustirenden Substanzen, welche durch Ablagerung in den Zellen oder Fasern die Härte des Holzgewebes erhöhen sollen.

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

In einer Abhandlung über die Zusammensetzung der Hülle der Pflanzen und der Holzgewebe suchte nun Payen (1) zu zeigen, dafs die Cuticula (vgl. S. 535) keineswegs aus einer einzigen Substanz besteht, sondern ein Gemenge mehrerer ist, unter welchen sich stets auch Cellulose und stickstoffhaltige Materie finden. Die Versuche wurden angestellt mit der oberflächlichen Hülle der fast reifen Frucht von *Cucurbita peto*, einer Membran mit zelliger Structur, die den Uebergang zwischen der ganz dünnen Cuticula und der Epidermis mit einer oder mehreren Reihen von Zellen vermittelt. Diese Art Cuticula giebt bei successiver Behandlung mit Aether, Schwefelkohlenstoff, krystallisirbarer Essigsäure, Ammoniak und Salzsäure an jedes dieser Lösungsmittel bestimmbare Mengen von Substanzen ab; aus 2,642 Grm. dieser Cuticula löste Aether 0,250 (zwei fette Körper), Schwefelkohlenstoff 0,036 (ein festes Fett), Essigsäure 0,595 (drei verschiedene Körper), Ammoniak 0,246 (zwei Substanzen) und ungelöst blieben 1,515 (Cellulose, Kieselsäure und nicht näher bestimmte Körper, worunter 0,207 stickstoffhaltige Substanz). Payen bestreitet, dafs die Cuticula

(1) Compt. rend. XLVIII, 893; im Ausz. Rép. chim. pure I, 484.

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

aus einer stickstoff- und cellulosefreien eigenthümlichen Substanz bestehe; er glaubt, dafs bei Fremy's Versuchen, dieselbe zu reinigen, sie durch Anwendung allzu kräftig wirkender Agentien eine chemische Umwandlung erlitten habe, und erörtert, auf Grund von ihm beschriebener Versuche, dafs die von Cellulose befreite und mit solchen Agentien behandelte Substanz weder die normale Cuticula sei noch sich als ein in derselben enthaltener näherer Bestandtheil betrachten lasse.

Fremy scheint, nach einem Resumé, welches er über seine Untersuchungen bezüglich der Zusammensetzung der vegetabilischen Gewebe gegeben hat (1), bei der Annahme des Cutins als einer eigenthümlichen, die Cuticula bildenden Substanz zu beharren.

Fremy ist endlich noch in einer Abhandlung über die Einwirkung des Kalks auf das Utriculargewebe der Pflanzen (2) auf die s. g. *Cellulinsäure* (vgl. S. 530) zurückgekommen. Er fand jetzt, dafs nur solche Utriculargewebe bei der Einwirkung von Kalk diese Säure geben, welche Pektose enthalten, und dafs sie diese Säure nicht mehr geben, wenn durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien die Pektose zu Pektin oder Pektinsäure umgewandelt ist. Das lösliche Kalksalz dieser Säure läfst sich in gröfster Menge aus dem Marke der Runkelrüben in der Art darstellen, dafs man dasselbe nach dem Auswaschen mit Wasser während einer Stunde mit siedender Kalkmilch behandelt, die Masse dann auspreſst, und die zu Syrupdicke concentrirte Flüssigkeit mit Alkohol versetzt; das hierdurch ausgeschiedene Kalksalz wird mittelst Oxalsäure zersetzt, die so erhaltene unreine Säure mit Ammoniak neutralisirt, aus der Lösung des Ammoniak-

(1) J. pharm. [3] XXXVI, 5; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 227. — (2) Compt. rend. XLIX, 561; im Ausz. Instit. 1859, 357; Rép. chim. pure I, 602; Chem. Centr. 1860, 4.

salzes durch einfach-essigs. Bleioxyd Spuren von Farbstoff, Phosphorsäure und anderen Verunreinigungen gefällt, und aus dem Filtrat durch Ammoniak das reine Bleisalz niedergeschlagen, durch dessen Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff die reine Säure erhalten wird. Die Analyse dieser Säure und eine genauere Untersuchung ihrer Eigenschaften ergab aber jetzt, dafs sie mit der *Metapektinsäure* (1) $C_8H_5O_7$, 2HO identisch ist, welche sich also durch Einwirkung von Kalk auf Pektose in grofser Menge erhalten läfst, während sie früher durch Behandlung von Pektin und Pektinsäure mit Kalk nur schwierig und in geringer Menge dargestellt werden konnte. Die Vermuthung, das Verschwinden der gallertigen Substanzen in den Pflanzengeweben beruhe auf der Umwandlung jener Substanzen in metapektins. Salze, fand sich insofern bestätigt, als der Saft fast aller Gewächse metapektins. Salze enthält. Auf der Bildung von Metapektinsäure beruht es, dafs der Saft von Runkelrüben, die vor dem Auspressen mit Kalkmilch hehandelt waren, kalkhaltige Melasse giebt, aus welcher der Kalk sich nicht durch Kohlensäure ausfällen läfst. Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

R. Geist (2) fand die aus der Lösung in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak durch Salzsäure gefällte Cellulose nach dem Trocknen bei 110° der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt. Dieselbe Zusammensetzung fanden Erdmann und Mittenzwey (3) für die structurlose Masse (nach dem Trocknen derselben bei 100°), die sich aus der durch Behandeln von Filtrirpapier oder Baumwolle mit concentrirter Lösung von basisch-schwefels. Kupferoxyd in starkem wässerigem Ammoniak erhaltenen, nicht filtrirbaren aber durch Absetzenlassen möglichst geklärten Flüssigkeit nach Zusatz von viel Wasser bei 8- bis

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 804. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XII, 308. — (3) J. pr. Chem. LXXVI, 386; Chem. Centr. 1859, 642.

Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

10tägigem ruhigem Stehen in verschlossenen Gefäſsen ausschied. Aus dieser auf solche Art ganz vollständig vor sich gehenden Ausscheidung schlieſst Erdmann, daſs die Cellulose im Kupferoxyd-Ammoniak überhaupt nicht eigentlich gelöst sondern nur stark aufgequollen enthalten sei, wogegen Schweizer (1) die Gründe geltend macht, welche für eine wirkliche Lösung der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak sprechen (das Verschwinden der Faser bei der mikroscopischen Betrachtung des Vorgangs; die Structurlosigkeit der wieder ausgeschiedenen Masse; daſs die Lösung allerdings, wenn auch schwierig, filtrirbar ist; daſs endlich die Lösung Pflanzenzellenmembran durchdringt) und ihn eher die Zersetzung des Kupferoxyd-Ammoniaks durch das Wasser als Ursache dieser Ausscheidung annehmen lassen.

In Beziehung auf structurlose Holzfaser hat Schloſsberger (2) mitgetheilt, daſs die aus einer Lösung von Baumwolle in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak durch Zusatz von gesättigter Chlornatriumlösung, Schütteln und mehrtägiges Stehenlassen abgeschiedene, nach vollständigem (mehrwöchentlichem) Auswaschen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Trocknen graulich-weiſse Masse durch Jodtinctur sogleich violett bis weinroth und auf Zusatz von einem Tropfen starker Schwefelsäure oder Chlorzink alsbald schön blau gefärbt wurde. Bei vergleichenden Versuchen mit normaler Baumwolle und amorpher Cellulose ergab sich, daſs die letztere unter sonst gleichen Umständen bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erheblich rascher zu Zucker umgewandelt wird, wie die erstere.

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 370; Rép. chim. pure II, 142; vgl. Erdmann's Bemerkungen in J. pr. Chem. LXXVIII, 372. — (2) Ann. Ch. Pharm. CX, 246; N. Jahrb. Pharm. XII, 6; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 508; Rép. chim. pure I, 432.

Ueber die Löslichkeit der Cellulose in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak und die aus solcher Lösung gefällte structurlose Masse vgl. auch S. 545 f. Cellulose und andere Bestandtheile der Pflanzengewebe.

J. B. Batka (1) hat Grahe's Versuche (2), wonach ächte Chinarinden daran erkennbar sein sollen, dafs sie in einem Proberöhrchen erhitzt einen schön rothen, sich zu einer rothen Flüssigkeit verdichtenden Dampf geben, wiederholt. Nach Batka beruht das Auftreten dieser Färbung auf der gleichzeitigen Gegenwart von Chinabasen (Chinidin, Cinchonidin, Cinchonin, Chinin) und Cellulose, und er betrachtet das Auftreten der Röthung unter diesen Umständen als ein Reagens auf Cellulose oder auch die Derivate der letzteren abgebend, sofern auch Stärkmehl, Dextrin, Gummi und Zucker bei dem Erhitzen mit den genannten Basen die Reaction zeigen. Grahe (3) hat erörtert, dafs der rothe Körper auch bei dem Erhitzen der Chinabasen mit vielen anderen Substanzen entsteht und namentlich nur mit solchen, die bei höherer Temperatur saure Producte geben, übrigens auch mit vielen organischen Säuren (am stärksten und schönsten mit Benzoësäure; nicht mit Oxalsäure).

Nach Caldwell (4) wird frisch bereitete Schiefsbaumwolle durch ¼ stündiges Eintauchen in eine Lösung von chlors. Kali, Auspressen und Trocknen bei 66° so explosiv wie Knallsilber. Pyroxylin (Schiefsbaumwolle).

Eine Abhandlung von Trécul (5) über das Wachsen der Stärkmehlkörner gehört mehr dem Gebiete der Pflanzenphysiologie als dem der Chemie an. H. v. Mohl (6) hat die Gründe dargelegt, welche ihn den in der neueren Stärkmehl.

(1) Chem. Centr. 1859, 865; Dingl. pol. J. CLIV, 395; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 275; im Ausz. Rép. chim. pure II, 142. — (2) Jahresber. f. 1858, 631. — (3) Chem. Centr. 1860, 193. — (4) Aus d. Americ. Journ. f. Pharm. 1859 in J. pharm. [3] XXXVII, 240. — (5) Compt. rend. XLVIII, 908; Instit. 1859, 149. — (6) Botanische Zeitung 1859, 225 u. 233.

Stärkmehl. Zeit namentlich von Nägeli (1) behaupteten Gehalt der Stärkmehlkörner an Cellulose bezweifeln lassen, und das verschiedene Verhalten erörtert, welches die Substanz der durch Speichel ihres auflöslichen Theiles beraubten Stärkmehlkörner und die Cellulose zeigt.

Jessen (2) vertheidigt die von den Meisten geleugnete Löslichkeit des Stärkmehls in kaltem Wasser, unter Berufung darauf, daſs bei dem Zerreiben von Stärkmehl mit Wasser im Achatmörser, wo die das Stärkmehlkorn umgebende unlösliche Zellhaut zerrieben wird, eine Flüssigkeit entsteht, welche sich filtriren läſst und die nach dem Filtriren bei Stärkmehlgehalt (welchen Alkohol fällt und Jod nachweist; nach einigen Tagen beginnt Veränderung des gelösten Stärkmehls) Nichts absetzt und Nichts Suspendirtes unter dem Mikroscop erkennen läſst. Ebenso vertheidigt er, daſs Jodstärkmehl unter allen Verhältnissen in reinem Wasser durchaus löslich ist. — W. Wicke (3)

(1) Nägeli wieſs in seiner Monographie : die Stärkmehlkörner (1858), nach, daſs das gesammte Stärkmehlkorn in allen seinen Theilen aus einer Vereinigung von zwei verschiedenen chemischen Verbindungen, welche nach seiner Ansicht eine Art Diffusion bilden, besteht. Zu diesem Resultate gelangte er auf die Weise, daſs er bei mäſsiger Wärme (etwa 40 bis 50°) die Stärkmehlkörner in auflösenden Flüssigkeiten, namentlich in Speichel macerirte, welche die mit Jod sich blau färbende Verbindung (das eigentliche Stärkmehl) auszogen und die Amylumkörner, zwar in ihren anatomischen Verhältnissen im Wesentlichen unverändert, aber mit gänzlich abweichenden chemischen Eigenschaften zurückliefsen. Zur Bezeichnung der aus dem Stärkmehlkorn aufgelösten Verbindung schlug er die Bezeichnung *Granulose* vor; die Substanz des zurückbleibenden Korns erklärte er für Cellulose. Vgl. auch Melsen's Versuche im Jahresber. f. 1857, 493. — (2) Pogg. Ann. CVI, 497; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 77; im Ausz. Rép. chim. pure I, 432. Jessen erinnert daran, daſs Delffs (in Dessen Lehrb. d. organ. Chem.) die Löslichkeit des Stärkmehls gleichfalls bestätigte. Reinsch (N. Jahrb. Pharm. XI, 365) hat an frühere Beobachtungen von ihm (Jahrb. pr. Pharm. XXX, 65), aus welchen er auf die theilweise Löslichkeit des Stärkmehls schloſs, erinnert. — (3) Pogg. Ann. CVIII, 359.

bezweifelt die Löslichkeit des Stärkmehls, sofern die durch Zusammenreiben von Stärkmehl mit Sand und Wasser erhaltene Flüssigkeit auch nach öfter wiederholtem Filtriren immer noch wahrnehmbar opalisire und selbst ein Sediment gebe, auch die Jodreaction, die das Filtrat überhaupt nur schwach wahrnehmen lasse, sich in dem Maſse, als das Filtriren öfter wiederholt worden, immer schwächer zeige. — Jessen (1) bekämpft Wicke's Zweifel und glaubt, daſs bei den Versuchen des Letzteren das Stärkmehl nicht genügend zerrieben und zum Filtriren allzu dünnes Papier angewendet worden sei; er vertheidigt auch gegen Diesen, daſs die mikroscopische Untersuchung entscheiden könne, ob eine Flüssigkeit eine Substanz gelöst oder nur schleimig aufgequollen enthalte. — Delffs (2) beschrieb eingehend, wie eine Stärkmehllösung darzustellen (anhaltendes Zerreiben des Stärkmehls mit Quarzsand und so viel kaltem Wasser, daſs das Ganze einen ziemlich dünnflüssigen Brei bildet; 24stündiges Absetzenlassen des Suspendirten, um das Verstopfen des Filters zu vermeiden), und welche die Reactionen einer solchen Lösung sind, die er von denen der s. g. Dextrinsubstanzen verschieden findet; er unterscheidet unlösliche Stärkmehlsubstanz von einer löslichen, die erstere bildenden, und schlägt für diesen löslichen Stoff die Benennung *Amylogen* vor. — W. Knop (3) wirft die Frage auf, ob die Löslichkeit des Stärkmehls in Wasser beim Reiben nicht lediglich durch die hierbei frei werdende Wärme vermittelt werde. Stärkmehl.

Payen (4) hat über die Analogien und die Verschiedenheiten, welche Cellulose und Stärkmehl namentlich gegenüber dem wässerigen Kupferoxyd-Ammoniak zeigen, Mittheilungen gemacht. Auch nach seinen Versuchen löst

(1) Pogg. Ann. CIX, 361. — (2) N. Jahrb. Pharm. XIII, 145; Pogg. Ann. CIX, 648; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 383. — (3) Chem. Centr. 1860, 367. — (4) Compt. rend. XLVIII, 67; im Ausz. Instit. 1859, 20; J. pharm. [3] XXXV, 106; Rép. chim. pure I, 288.

Stärkmehl. sich die Cellulose, die aus Pflanzen wie auch die in gewissen niederen Thieren enthaltene (1), in diesem Reagens und kann aus dieser Lösung mit der Elementarzusammensetzung und den Eigenschaften der reinen Cellulose wieder niedergeschlagen werden, sowohl durch Zusatz von Säuren bis zur Bildung von Kupferoxydsalzen oder auch nur bis zur theilweisen Sättigung des Ammoniaks, als auch durch Zusatz von sehr viel Wasser (im letzteren Fall wird die Cellulose in weifslichen Flocken, die noch Kupferoxyd zurückhalten, gefällt). Auf Stärkmehlkörner wirkt das wässerige Kupferoxyd-Ammoniak auch ein und unter beträchtlicher Volumvergröfserung bildet sich eine Verbindung von Stärkmehl und Kupferoxyd (Payen nennt sie *amylate de cuivre*), welche sich aber nicht auflöst. Diese Verbindung, so dargestellt, enthielt nach dem Waschen mit reinem Wasser und Trocknen 12,75 pC. Kupferoxyd (wenn man das Stärkmehl nicht in der Form unversehrter Körner sondern als Kleister anwendet, kann der Kupferoxydgehalt auf 15 pC. und darüber gesteigert werden). Bei der Behandlung mit Ammoniak verliert diese Verbindung nur langsam, in dem Mafse als das Kupferoxyd sich auflöst, ihre violette Farbe; wenn der Kupferoxydgehalt sehr klein geworden ist, schwillt das Stärkmehl viel stärker auf und löst es sich. Wird die Verbindung in der Kälte mit einer selbst schwachen Säure (sehr verdünnter Salzsäure z. B.) zusammengebracht, so schwillt sie auf und löst sie sich, wobei von jedem Stärkmehlkorn nur die äufserste Hülle beträchtlich vergröfsert zurückbleibt (diese Hülle wird durch Jod noch violett gefärbt); die Lösung ist klar und giebt auf Zusatz von Jod intensive violette Färbung und allmälig eine Ausscheidung von Jodstärkmehl; letztere Verbindung wird durch Ammoniak entfärbt, aber bei dem Verdampfen des Ammoniaks kehrt die vio-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 595; f. 1852, 481.

lette Färbung wieder. Payen empfiehlt, den relativen Stärkmehlgehalt von Kartoffeln in der Art annähernd zu ermitteln, dafs man gleiche Gewichte derselben, in dünne Scheiben zerschnitten und getrocknet, mit wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak behandelt, welches die Cellulose auflöst, und das aus den Zellen ausgetretene Stärkmehl in graduirten Röhren sich absetzen läfst und auf seine Menge aus dem erfüllten Raume schliefst.

A. Gélis (1) veröffentlichte Untersuchungen über den geschmolzenen Zucker und einen neuen als *Saccharid* bezeichneten Körper. Erhitzt man den Zucker rasch auf 160° und erhält ihn nach dem Schmelzen während einiger Zeit in der Wärme, so verändert sich der Zucker durch seine ganze Masse hindurch und zwar ohne Gewichtsveränderung zu erleiden. Er sieht dann aus wie Fruchtzucker, ohne dafs er jedoch (nach der Art der Darstellung) die Zusammensetzung des letzteren haben kann. Der so veränderte Zucker ist nur zur Hälfte gährungsfähig; er reducirt nur halb so viel Kupferoxyd in alkalischer Lösung, wie ein gleiches Gewicht Glucose oder umgewandelter Zucker; durch verdünnte Säuren wird indessen der durch Schmelzen veränderte Zucker in der Art modificirt, dafs er dann gegen Ferment und reducirbare Substanzen sich wie die gewöhnlichen Glucosearten verhält. Gélis vermuthet, es werde aus dem geschmolzenen Zucker durch die Gährung eine um die Elemente des Wassers von dem Zucker verschiedene, als Saccharid bezeichnete Substanz ausgeschieden, während gleichzeitig mit dieser entstandene Glucose vergähre ($2 C_{12}H_{11}O_{11} = C_{12}H_{10}O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}$). Das in der vergohrenen Flüssigkeit enthaltene Saccharid dreht die Polarisationsebene des Lichtes schwach nach rechts; Zersetzung des Rohrzuckers durch Hitze.

(1) Compt. rend. XLVIII, 1062; Ann. ch. phys. [3] LVII, 234; Dingl. pol. J. CLIV, 438; J. pr. Chem. LXXX, 181; im Ausz. Instit. 1859, 191; J. pharm. [3] XXXVII, 118; Rép. chim. pure I, 436; Chem. Centr. 1859, 712; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 385.

Zersetzung des Rohrzuckers durch Hitze. durch die Einwirkung von Säuren wird die Flüssigkeit links-drehend. Die das Saccharid enthaltende Flüssigkeit giebt bei dem Eindampfen in der Wärme oder im leeren Raume einen auch bei sehr langem Stehen an einem trockenen Orte nicht krystallisirenden Syrup, welcher indessen nicht mehr unverändertes Saccharid enthält, da das letztere durch Wasser, namentlich in der Siedehitze, ähnlich wie durch Säuren verändert wird. Der geschmolzene Zucker als Ganzes dreht die Polarisationsebene etwa so stark nach rechts, wie es ein Gemische gleicher Theile Glucose und Saccharid thun würde. Die Vermuthung, die beiden im geschmolzenen Zucker gefundenen Substanzen möchten darin in chemischer Verbindung enthalten sein, bestätigte sich bei (nicht genauer beschriebenen) Versuchen, wie Lösungsmittel auf ihn einwirken, nicht. — Wird der Zucker allzu lange auf 160° erhitzt, so färbt er sich ohne Gewichtsverlust immer dunkler; hierbei gehe ein Theil des Saccharids in Caramelan (1) über, während das bei dieser Umwandlung austretende Wasser einen anderen Theil des Saccharids zu Glucose umwandele.

Einwirkung der Salpetersäure auf Rohrzucker. M. Siewert (2) hat aus der dunkelgefärbten Mutterlauge, die bei der Darstellung gröfserer Mengen Zuckersäure durch Behandlung von gewöhnlichem Zucker mit roher Salpetersäure blieb, nach Entfernung der Oxalsäure und der Zuckersäure (als oxals. und zuckers. Kalk und saures zuckers. Ammoniak) eine als *Cassonsäure* bezeichnete neue organische Säure abgeschieden. Die aus dem dann durch fractionirte Fällung der Flüssigkeit, welche die Cassonsäure enthielt, mit essigs. Bleioxyd dargestellten Bleisalz isolirte Cassonsäure wurde als ein nicht krystallisirender röthlicher dicker Syrup erhalten; sie reducirt wie die Zuckersäure aus ammoniakalischer Silberlösung das

(1) Jahresber. f. 1852, 651; f. 1857, 498. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 337.

Metall unter Bildung eines starken Silberspiegels, gab aber keine sauren Salze, während die Zuckersäure so gut krystallisirbare Salze dieser Art liefert. Für das Barytsalz (die freie Säure giebt mit Barytwasser erst, wenn Neutralisation eingetreten ist, einen in Säuren und Chlorammoniumlösung löslichen Niederschlag; die mit Ammoniak neutralisirte Cassonsäure giebt mit Chlorbaryumlösung einen weifsen flockigen, im Ueberschusse jeder der beiden Flüssigkeiten löslichen Niederschlag) wurde nach dem Trocknen bei 98° (bei 112 bis 115° tritt schon Zersetzung unter gelber Färbung ein) die Zusammensetzung $C_{10}H_6Ba_2O_{14}$ gefunden. Siewert beabsichtigt, auch die anderen Salze dieser Säure noch genauer zu untersuchen und zu analysiren, und wir werden, wenn über diese Säure Abgeschlosseneres vorliegt, ausführlicher auf sie zurückkommen.

Geistige Gährung.

In den vorhergehenden Berichten wurden von Untersuchungen Pasteur's über die geistige Gährung die Resultate, wie sie nach einander bekannt wurden, besprochen, namentlich (1) die auf die Wirkungsweise der Hefe bei der geistigen Gährung bezüglichen, und ferner (2), dafs bei der geistigen Gährung stets ein Theil des Zuckers zu Bernsteinsäure (3) wird, dafs sich dabei stets auch Glycerin bildet, dafs die Bildung von Milchsäure bei der geistigen Gährung nicht wesentlich ist und sich bei ihr kein Ammoniak bildet. Wir theilen jetzt die Resultate weiterer Untersuchungen Pasteur's über diesen Gegenstand mit, welche er 1859 bekannt gemacht hat.

Eine erste Mittheilung (4) ist darauf bezüglich, dafs bei der Gährung von Zucker mit viel mehr Hefe, als zur

(1) Jahresber. f. 1857, 508. — (2) Jahresber. f. 1858, 484. — (3) E. Schunck (Phil. Mag. [4] XVIII, 340) hat erinnert, dafs er schon früher (Jahresber. f. 1854, 620) bei seinen Versuchen über die Gährung des Zuckers, wie sie durch den als Erythrozym bezeichneten Bestandtheil des Krapps eingeleitet wird, die Bildung von Bernsteinsäure beobachtete. — (4) Compt. rend. XLVIII, 640; Instit. 1859, 111; Rép. chim. pure I, 310.

Geistige Gährung.

Einleitung der Gährung nothwendig ist, die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure erheblich vergröfsert wird. Setzt man das 50- bis 200fache von der mindestens nothwendigen Menge Hefe zu einer Zuckerlösung, so verschwindet zuerst der Zucker sehr rasch, aber wenn er völlig verschwunden ist, dauert die Entwickelung von Kohlensäure unter Bildung von Alkohol noch fort und es kann 2- bis 3mal so viel Kohlensäure entwickelt werden, als der angewendete Zucker geben könnte. In einem Versuche gaben z. B. 0,424 Grm. Candiszucker mit 10 Grm. Hefe (Gewicht der trockenen Substanz) in Zeit von 2 Tagen 300 Cubikcentimeter Kohlensäure (die der Menge des Zuckers theoretisch entsprechende Menge ist nur 110 CC.), und die Flüssigkeit gab noch mehr als 0,6 Grm. Alkohol. Pasteur erklärt diese Thatsache in folgender Weise: bei den gewöhnlichen langsamen Gährungsvorgängen entwickeln sich an der zugesetzten Hefe Knospen, die bei hinlänglichem Zuckergehalt der Flüssigkeit sich ausbilden, Zucker und die lösliche eiweifsartige Substanz der bereits ausgebildeten Hefe assimiliren und allmälig die gewöhnliche Gröfse erreichen; ist aber die Menge des Zuckers unzureichend um die ersten Knospen zu vollständig ausgebildeten Hefekügelchen werden zu lassen, so bilden sich diese auf Kosten der älteren Hefekügelchen weiter aus, unter Ausscheidung der für ihr Wachsen wesentlichen Producte, Kohlensäure, Alkohol u. s. w. Pasteur betrachtet als den Bestandtheil der Hefe, welcher den bei dieser secundären Gährung zerfallenden Zucker liefert, die zuerst von Payen darin gefundene Cellulose, und theilt mit, dafs durch mehrstündiges Kochen von gewöhnlicher Bierhefe mit sehr verdünnter Schwefelsäure mehr als 1/5 der (trocken gedachten) Hefe zu gährungsfähigem Zucker umgewandelt wird. — Berthelot (1)

(1) Compt. rend. XLVIII, 691; Instit. 1859, 122.

hat erinnert, dafs er selbst schon früher (1) die Bildung von Alkohol aus Hefe, allerdings unter anderen Umständen, beobachtete, auch dafs nicht nur Payen, Mulder und Schlofsberger die Anwesenheit von Cellulose in der Hefe dargethan, sondern der Letztere auch (2) die Umwandelbarkeit der Hefecellulose in Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nachgewiesen hatte; er glaubt, dafs zwischen der Hefe und dem Zucker eine ähnliche gegenseitige Einwirkung stattfinde, wie sie bei der gegenseitigen Zersetzung des Silberoxyds und des Sauerstoffhyperoxyds statt hat. — Pasteur (3) hebt die Unterschiede zwischen seiner und Berthelot's Wahrnehmung von Gährung der Hefe hervor, und findet, dafs gerade die letztere Nichts Neues biete, sondern aus früher Bekanntem sich hätte vorhersehen lassen. Geistige Gährung.

Eine weitere Mittheilung Pasteur's (4) lehrt folgende Resultate kennen. Der absolute Gehalt der Hefe an Kohlehydrat, das in Zucker umwandelbar ist, nimmt bei der Gährung, welche durch die Hefe in Zuckerlösung unter gewöhnlichen Umständen bewirkt wird, erheblich zu. Diese Zunahme beruht nach Pasteur auf einer Assimilirung eines Theiles des Zuckers durch die Hefe, und er ist der Ansicht, dafs die ganze Cellulose der Hefe, unter welchen Umständen diese sich auch gebildet haben mag, ihren Ursprung von Zucker ableitet. Nach Pasteur bildet sich bei dem Wachsen der Hefe aus dem Zucker auch Fett. Als in eine mit reinem Zucker bereitete Lösung nach Zusatz einer wiederholt mit Alkohol und Aether ausgezogenen eiweifsartigen Substanz eine fast unwägbare Menge frischer Hefekügelchen gesetzt wurde, vermehrten diese sich bei der eintretenden Gährung, und die unter

(1) Jahresber. f. 1856, 664. — (2) Ann. Ch. Pharm. LI, 208. — (3) Compt. rend. XLVIII, 737; Instit. 1859, 128. — (4) Compt. rend. XLVIII, 785; Rép. chim. pure I, 355; im Ausz. Instit. 1859, 120; Chem. Centr. 1859, 671.

Geistige Gährung.

solchen Umständen gebildete Hefe enthielt über 1 pC. Fett; auch die in mit Ammoniak und phosphors. Salzen versetzter Zuckerlösung gewachsene Hefe (1) enthält Fett.

In einer folgenden Mittheilung (2) resumirt Pasteur die Resultate seiner Untersuchungen über die geistige Gährung dahin, daſs *1*) der bisher gehegten Ansicht entgegen die bei dieser Gährung entstehende Säure niemals Milchsäure oder Essigsäure ist, *2*) Alkohol und Kohlensäure nicht die einzigen Producte der Spaltung des Zuckers sind, sondern immer auch Bernsteinsäure (0,5 bis 0,7 pC.) und Glycerin (2,5 bis 3,6 pC. vom Gewichte des Zuckers) auftreten, *3*) die Mengen des Alkohols und der Kohlensäure nicht in einer chemischen Gleichung mit einem bestimmten Gewichte des Zuckers stehen, sondern mehr Kohlensäure entwickelt wird als der Menge des gebildeten Alkohols entspricht, *4*) mehr als 1 pC. vom Gewichte des Zuckers zu Bestandtheilen der Hefe wird, u. a. in Form von Cellulose und von Fett. Von 100 Grm. Zucker folgen 5 bis 6 Grm. nicht der gewöhnlich für die geistige Gährung des Zuckers angenommenen Gleichung, sondern diese werden unter Aufnahme der Elemente des Wassers in den meisten Fällen zu

Bernsteinsäure	Glycerin	Kohlensäure	Cellulose, Fett u. a.	Zusammen
0,6-0,7	3,2-3,6	0,6-0,7	1,2-1,5	5,6-6,5 Grm.

Da diese Substanzen bei allen geistigen Gährungen, unter wie verschiedenen Umständen diese auch vorgehen mögen, sich bilden, so betrachtet sie Pasteur als directe wesentliche und nicht als secundäre Producte. Er erinnert noch einmal an den Gehalt des Weins an Bernsteinsäure und Glycerin (3) und hebt hervor, daſs in 1 Liter Wein (welches 15 bis 25 Grm. Abdampfrückstand giebt) 6 bis

(1) Jahresber. f. 1858, 485. — (2) Compt. rend. XLVIII, 1149; im Ausz. Instit. 1859, 205; Rép. chim. pure I, 519; Phil. Mag. [4] XVIII, 239. — (3) Jahresber. f. 1858, 484.

8 Grm. Glycerin und 1 bis 1,5 Grm. Bernsteinsäure enthalten sind.

Weitere Mittheilungen und Ausführungen Pasteur's, die dem Jahre 1860 angehören, besprechen wir im folgenden Bericht.

Eine Abhandlung von G. Lunge (1) über die alkoholische Gährung giebt hauptsächlich eine historisch-kritische Aufzählung der auf diesen Gegenstand bezüglichen Leistungen, und sodann die Mittheilung einiger eigenen Versuche, aus welchen er mit Bestimmtheit folgert, dafs, wie Berthelot (2) angegeben, Mannitlösung durch Kreide und Gelatin in alkoholische Gährung versetzt wird, und zwar ohne dafs dabei Hefezellen entstehen.

Pasteur (3) hat als neue Thatsachen zur Geschichte der Milchsäure-Hefe — wie früher (4) besprochen, betrachtet er die Milchsäuregährung als auf der Anwesenheit und Entwickelung eines eigenthümlichen, von dem Alkoholgährungs-Fermente (der gewöhnlichen Hefe) verschiedenen organisirten Fermentes (5) beruhend — Folgendes mitgetheilt. Eine mit kleinen Mengen Ammoniak, phosphors. Milchsäure-Gährung.

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 385. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 664; f. 1857, 509. — (3) Compt. rend. XLVIII, 337; Instit. 1859, 49; J. pr. Chem. LXXVII, 27. — (4) Jahresber. f. 1857, 510. — (5) Auf der Anwesenheit dieser Milchsäure-Hefe beruht nach Pasteur (Bull. soc. chim., séance du 11 Mars 1859) auch die s. g. salpetrige Gährung, wie die von der Entwicklung salpetriger Dämpfe begleitete geistige Gährung der an salpeters. Salzen reichen Melassen von der Rübenzuckerfabrication genannt wird. Nach Pasteur ist bei dieser Gährung zufällig neben dem Alkoholgährungs-Ferment auch Milchsäuregährungs-Ferment vorhanden, und da bei der Wirkung des letztern auf Zucker gewöhnlich Wasserstoff unter den sich bildenden Substanzen auftritt, so erklärt er die salpetrige Gährung als verursacht durch die Einwirkung dieses Wasserstoffs auf die vorhandenen salpeters. Salze. Um die salpetrige Gährung aufzuheben, räth Pasteur, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen und so das Milchsäuregährungs- wie das Alkoholgährungs-Ferment zu vernichten, und dann wieder reines Alkoholgährungs-Ferment zuzusetzen.

Milchsäure-Gährung.

Salzen und gefälltem kohlens. Kalk versetzte Zuckerlösung beginnt nach 24 Stunden sich zu trüben und Gas zu entwickeln; die Gährung dauert während der folgenden Tage fort, das Ammoniak verschwindet, die bis dahin ungelösten Salze lösen sich auf, milchs. Kalk entsteht und zugleich scheidet sich Milchsäure-Hefe aus während gleichzeitig Infusorien auftreten; oft bildet sich auch butters. Kalk. War kein kohlens. Kalk zugesetzt, so ist der Vorgang derselbe, ausgenommen dafs dann nicht die geringste Menge Alkoholgährungs-Ferment (gewöhnliche Hefe) entsteht, sondern nur Milchsäure-Hefe nebst einigen in der immer stärker sich säuernden Flüssigkeit bald absterbenden Infusorien. Den Ursprung der Milchsäure-Hefe sucht Pasteur hier in der Atmosphäre; schliefse man die Luft von einer wie angegeben gemischten Flüssigkeit ganz ab oder lasse man nur Luft, die durch glühende Röhren gegangen, zutreten, so bilde sich weder Milchsäure-Hefe, noch Infusorien, noch sei irgend welche Gährungserscheinung bemerkbar.

W. K. Sullivan (1) theilt Pasteur's Ansicht über das Wesen der Milchsäure-Gährung nicht, sofern in der Milch auch ohne Luftzutritt sich Milchsäure bilden kann. Als Kuhmilch in Gefäfsen, welche sie vollständig erfüllte, vor dem Zutritt von Luft geschützt stehen gelassen wurde, schied sich das Caseïn, jedoch erst nach langer Zeit, wie gewöhnlich aus, aber dieses Coagulum verschwand allmälig wieder und die fast farblose Flüssigkeit enthielt nur das Butterfett suspendirt; dann zeigte sich auch während mehrerer Jahre keine Veränderung des Inhalts der Gefäfse. Bei der Untersuchung desselben, vier Jahre nach dem Einfüllen der Milch, wurde das suspendirte Feste, welches theilweise Anfänge von Krystallisation zeigte, als aus Butter, aus

(1) Phil. Mag. [4] XVIII, 208; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 140; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 220; Rép. chim. pure I, 566.

derselben frei gewordenen festen fetten Säuren und einer kleinen Menge einer sich wie geronnenes Caseïn verhaltenden Substanz bestehend erkannt; bei der Destillation des Filtrats gingen die flüchtigen Säuren der Butter über. Beim Abdampfen der sauren Flüssigkeit zeigte sich nicht das für eine Caseïnlösung characteristische Häutchen. Als ein Theil des Filtrats mit Zinkoxyd zur Neutralisation des gröfseren Theiles der freien Milchsäure behandelt und dann erhitzt wurde, coagulirte die Flüssigkeit wie eine Albuminlösung; dasselbe geschah mit der sauren Flüssigkeit beim Erhitzen nach dem Zusatz von Alkalisalzen, und zwar bei um so niedrigerer Temperatur, je mehr Salz hinzugesetzt worden war. Sullivan vermuthet, der gröfsere Theil des Caseïns der Milch sei bei der Milchsäure-Gährung unter Abschlufs der Luft zu Albumin geworden, nachdem ein kleiner Theil des Caseïns zu Milchsäure-Ferment umgebildet worden war. Als die saure Flüssigkeit zur vollständigen Coagulirung des Albumins mit concentrirter Chlorammoniumlösung bis zum Kochen erhitzt und dann das Filtrat mit schwefels. Magnesia versetzt gekocht wurde, bildete sich kein Niederschlag, wonach also kein Caseïn mehr vorhanden war; stickstoffhaltige Substanz blieb indessen hier noch gelöst, sofern die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt nach wenigen Tagen Pilze und Infusorien in reichlicher Menge zeigte. — Sullivan bespricht noch die verschiedenen über das Wesen der Gährung aufgestellten Ansichten und namentlich die Pasteur's, dafs jede Gährung auf der Entwickelung einer besonderen Hefe-Art beruhe; er hält, wie schon bemerkt, gerade für die von ihm beobachteten Thatsachen (nach dem Oeffnen der Gefäfse zeigte die darin enthaltene Flüssigkeit keine Spur von Hefekügelchen; aber in der mit Zinkoxyd theilweise neutralisirten Flüssigkeit bildeten sich nach wenigen Tagen viele Pilze und Iufusorien) Pasteur's Theorie der Milchsäure-Gährung für unzulässig.

Gährung des Milchzuckers.

Luboldt (1) hat über die Gährung des Milchzuckers in Molken Versuche angestellt, aus welchen er folgert: 1) dafs der Milchzucker sehr langsam gährt (durch seine Unlöslichkeit in Alkohol kann man ihn noch bis zu Ende der Gährung als solchen nachweisen); 2) dafs bei der Temperatur, welche bei diesen Versuchen herrschte (15 bis 35°), sich neben Milchsäure stets auch Alkohol bildet, und dafs die Absättigung der sich erzeugenden Säure die Alkoholbildung nicht hindert sondern nur verringert; 3) dafs ein bestimmtes Verhältnifs zwischen Milchsäure und Alkohol sich nicht herausstellt, dafs aber, je verdünnter die Milchzuckerlösung (z. B. Molken), um so leichter und vollständiger die Gährung statt hat, und vorwaltend die Bildung von Alkohol; 4) dafs eine genaue Bestimmung der Alkoholmenge bei dieser Gährung nicht wohl möglich ist, da alle Bedingungen für die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure — Temperatur, Verdünnung, stickstoffhaltige Körper — vorhanden sind; 5) dafs aus den Resten Käse, welche sich in den Molken finden, unter allen Verhältnissen sich Hefe bildet, dafs diese aber sehr bald ihren Vegetationsprocefs vollendet und dann keine Wirkung mehr äufsert, wie sich das bei den concentrirten Flüssigkeiten deutlich zeigt.

Mannit.

Die Resultate jetzt zur vollständigeren Veröffentlichung gekommener Untersuchungen von Ubaldini (2) über die Verbindungen des Mannits mit Kalk, Baryt und Strontian sind, nach einer vorläufigen Mittheilung, schon früher (3) angegeben worden.

Inosit.

Ueber das Vorkommen von Inosit in den Muskeln von Säufern machte Valentiner (4) Mittheilung.

(1) J. pr. Chem. LXXVII, 282; im Ausz. Rép. chim. pure II, 41; J. pharm. [3] XXXVI, 306. — (2) Ann. ch. phys. [3] LVII, 213; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVII, 56. — (3) Jahresber. f. 1857, 503. — (4) Aus d. 35. Jahresber. d. schlesischen Gesellsch. f. vaterl. Cultur, 1858, in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CIII, 158.

F. W. Bödecker (1) hat, wie früher schon Cloëtta (2), aus der Ochsenmilz Inosit dargestellt. In frischer menschlicher Milz fand er ebenfalls Inosit, neben Hypoxanthin, in beiden auch Cholesterin.

M. Traube (3) hat Untersuchungen über die Respiration der Pflanzen veröffentlicht. Als Resultate stellt er hin : dafs der Oxydationsprocefs bei dem Keimen der Pflanzen nicht in den Cotyledonen vor sich geht; dafs der Keim bei Abhaltung des Sauerstoffs keine Spur eines Wachsthums zeigt und zunächst der Terminaltheil des Stengels mit der Knospe, später erst bei länger fortgesetztem Versuch und beginnender Fäulnifs die ganze Pflanze verwelkt; dafs aber nur derjenige Theil des Stengels, der im Wachsen begriffen ist, zur Vornahme dieses Lebensprocesses des Sauerstoffes bedarf, d. h. dafs der Sauerstoff unentbehrlich zur Organisation ist. Traube ist der Ansicht, der chemische Procefs der Organisation, der Zellenbildung, sei Nichts Anderes, als die Oxydation eines löslichen Kohlehydrats zu Cellulose, und das Gesetz, dafs der Sauerstoff zum Wachsthum, zur Zellenbildung nothwendig sei, gelte nicht blofs für den Keimungsact sondern für jedes Stadium der Entwickelung bei den Pflanzen. Pflanzenathmen.

Um die Vertheilung des Stickstoffes und der Aschenbestandtheile des keimenden Waizens auf Plumula und Radicula kennen zu lernen, liefs F. Schulze (4) Waizen Pflanzenentwicklung u. Pflanzenernährung.

(1) Aus Henle und Pfeuffer's Zeitschr. f. rat. Med. [3] VII, 153 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CV, 4. — (2) Jahresber. f. 1856, 708. — (3) Berl. Acad. Ber. 1859, 83; Chem. Centr. 1859, 178; die Schlufsfolgerungen auch Instit. 1859, 228. — (4) Ann. Ch. Pharm. CIX, 182; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 202; Chem. Centr. 1859, 406.

Pflanzenentwicklung u. Pflanzenernährung.

mit destillirtem Wasser durchfeuchtet so lange keimen, bis die jungen Organe ihre Turgescenz zu verlieren anfingen. 1000 Grm. Waizenkörner ergaben : 45,0 Radiculae (bei 100° getrocknet), 46,5 Plumulae (desgl.), 644,5 Samenreste (desgl.), 80,4 ungekeimte Samen (desgl.), 2,7 in das Wasser übergegangene feste Substanzen, 115,2 ursprüngliche Feuchtigkeit der Körner (Summe 934,3; der Verlust von 65,7 Grm. ist auf Rechnung der Bildung von Kohlensäure und der Neubildung von Wasser geschrieben). Es ergab sich der Procentgehalt der bei 100° getrockneten

	Radiculae	Plumulae	Hülsen	vom Wasser gelöste Subst.
an Stickstoff	4,823	5,504	2,156	3,637
„ Asche	6,125	4,525	1,270	32,306

und die procentische Zusammensetzung der Asche :

	Radiculae	Plumulae	Hülsen	vom Wasser gelöste Subst.
Phosphorsäure	29,116	41,006	57,234	14,020
Kieselsäure	8,750	2,850	0,454	13,675
Schwefelsäure	0,292	Spur	Spur	2,628
Chlor	0,994	0,148	Spur	15,225
Kali	43,227	48,377	22,036	26,602
Natron	12,266	Nichts	0,567	18,233
Kalk	0,745	0,577	3,548	5,550
Magnesia	4,051	5,934	15,160	2,304
Eisenoxyd	0,429	0,381	0,608	0,135
Summe	99,860	98,773	99,607	98,372.

Eine Abhandlung über das Absorptionsvermögen der Wurzeln hat A. Cossa (1) veröffentlicht. Es sind darin hauptsächlich die von anderen Forschern erhaltenen Resultate zusammengestellt, und auch von Cossa selbst angestellte Versuche beschrieben, welche indessen nicht so bestimmte oder allgemeiner gültige Resultate ergaben, dafs sie sich hier in kürzerer Weise mittheilen liefsen.

Als Beiträge zur Erkenntnifs der Pflanzenentwickelung haben R. Arendt und P. Bretschneider Untersuchungen über das Wachsthum der Haferpflanze veröffentlicht. Arendt (2) ermittelte in vergleichenden Ana-

(1) Cimento IX, 121. — (2) Das Wachsthum der Haferpflanze u. s. w., Leipzig 1859; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 49.

lysen die Veränderungen, welche die Holzfaser, das Fett, die stickstoffhaltige und die stickstofffreie Substanz und ganz hauptsächlich die Aschenbestandtheile in den verschiedenen Perioden der Entwickelung der Pflanze erleiden. Auch Bretschneider (1) stellte es sich zur Aufgabe, die Zusammensetzung der Haferpflanze in verschiedenen Perioden der Entwickelung, sowohl mit Rücksicht auf die elementaren Bestandtheile derselben, welche die organische Substanz constituiren, als auch auf die in der Asche sich vorfindenden assimilirten unorganischen Nahrungsstoffe zu erforschen. Die dem Jahresberichte gesteckten Grenzen erlauben nicht, die Einzelnheiten dieser Untersuchungen aufzunehmen oder auch nur die Darlegung der Resultate wiederzugeben. Pflanzenentwicklung u. Pflanzenernährung.

Auch bezüglich einer Untersuchung H. Zoeller's (2) über die Beziehungen der organischen Bestandtheile zu den unorganischen in der Gerste und über den Einfluſs, welchen Boden und Dünger auf deren Zusammensetzung äuſsern, müssen wir auf die Abhandlung verweisen und können hier nur anführen, daſs Zoeller die Zusammensetzung der verschiedenen Bodenarten, welche zu den Vegetationsversuchen dienten, genau untersuchte, die Zusammensetzung der angewendeten Düngerarten festgestellt war, für Gersten- und Waizenkörner — und zwar für die Saatfrucht und das unter Anwendung verschiedener Düngemittel gezogene Getreide — wie auch für Gerstenstroh der Gehalt an den einzelnen unorganischen und organischen Substanzen ermittelt wurde, und an diese Versuchsresultate Vergleichungen und allgemeinere Betrachtungen geknüpft werden.

W. Knop und H. Ritter (3) stellten vergleichende Untersuchungen an über die Mineralbestandtheile von Sau-

(1) J. pr. Chem. LXXVI, 193. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 29. — (3) Chem. Centr. 1859, 106.

Pflanzenentwickelung u. Pflanzenernährung.

bohnen (den Früchten und dem Stroh) und von Rüben, welche auf verschiedenen (theilweise künstlich hergerichteten) Bodenarten (Thonboden, Kalkboden, Gypsboden, Sandboden) gewachsen waren. Sie urtheilen bezüglich der Resultate, hinsichtlich deren Einzelnheiten wir auf die Abhandlung verweisen müssen, dafs die Verschiedenheiten in dem Gehalt an Asche (in der Zusammensetzung derselben zeigte sich bei den Früchten von *Vicia faba* kein, bei dem Stroh dieser Pflanze mindestens kein deutlicher Einflufs der Bodenart; die Asche der Rüben wurde nicht specieller analysirt) als weniger in den chemischen Verschiedenheiten der Bodenarten, wie in der durch die verschiedenen physikalischen Eigenschaften derselben bedingten verschiedenen Ueppigkeit der Entwickelung begründet anzusehen seien.

Ueber Pflanzenernährung vgl. auch bei Agriculturchemie im Berichte über technische Chemie.

Nach E. Risler (1) soll das Eisen in den Wurzeln und den Samenkörnern der Pflanzen als Oxydul enthalten sein, in derselben Form sich auch in den weifsen Pflanzentheilen vorfinden, dagegen um so mehr als Eisenoxyd zugegen sein, je intensiver grün die Pflanzentheile gefärbt sind; auch in den gerötheten herbstlichen Pflanzenblättern herrsche das Eisonoxyd vor. Das Chlorophyll enthalte Eisenoxyd und Eisenoxydul; die durch das erstere hervorgebrachte gelbe Färbung vereinige sich mit der durch das letztere hervorgebrachten bläulichen zu Grün. Im Dunkeln werde das Eisenoxyd durch die organische Substanz unter Kohlensäureentwickelung zu Oxydul reducirt, im Lichte finde diese Reduction nicht statt, sondern hier bilden das Oxydul und das Oxyd eine das Wasser und zugleich die darin gelöste Kohlensäure zersetzende galvanische Kette.

(1) N. Arch. ph. nat. VI, 206.

J. Sachs (1) hat Untersuchungen veröffentlicht über das Vorhandensein eines farblosen Chlorophyll-Chromogens in Pflanzentheilen, welche fähig sind grün zu werden. Nach ihm ist im Plasma ein Stoff enthalten, welcher die chemische Constitution des Blattgrüns bereits habe und nur noch auf den letzten chemischen Impuls warte, um grün zu werden. Diesen Impuls giebt nach seiner Ansicht nicht sowohl das Licht (da auch bei Lichtabschlufs sich Chlorophyll bilden kann), als vielmehr activer (namentlich durch Ausscheidung unter Einflufs des Lichts activ gewordener) Sauerstoff. Das Vorhandensein eines an sich farblosen aber durch eine kleine Umänderung grün werdenden Chromogens wird nach Sachs dadurch besonders wahrscheinlich, dafs nach seinen Beobachtungen in dem Plasma derjenigen Zellen, welche im Stande sind am Lichte in kurzer Zeit grün zu werden (gleichgültig ob dieses Plasma formlos oder in Körner zerfallen ist), sich ein Stoff vorfindet, der die Fähigkeit hat durch concentrirte Schwefelsäure momentan spangrün gefärbt zu werden (wogegen Zellen, welche niemals Chlorophyll enthalten, oder solche welche erst nach längerer Zeit im Stande sind solches zu bilden, diese Reaction nicht geben), und dafs fertige hellgrüne Chlorophyllkörner bei Einwirkung von Schwefelsäure ganz dieselbe spangrüne Färbung zeigen. Sachs nennt das von ihm angenommene farblose Chromogen *Leukophyll* und betrachtet es als zu dem Chlorophyll etwa in der Beziehung stehend, welche zwischen Indigweifs und Indigblau, Hämatin und Hämateïn, Carmin und Carmeïn stattfindet.

Färbung der Pflanzen.

Einer uns nur auszugsweise (2) vorliegenden Untersuchung E. Morren's über die grünen und gefärbten

(1) Aus d. Zeitschr. Lotos, IX. Jahrg., 1 in Chem. Centr. 1859, 145. — (2) Aus Morren's Dissertation sur les feuilles vertes et colorées envisagées spécialement au point de vue des rapports de la chlorophylle et de l'érythrophylle, Gand 1858, in N. Arch. ph. nat. V, 84.

Färbung der Pflanzen. Blätter und die Beziehungen zwischen dem Chlorophyll und dem Erythrophyll entnehmen wir Folgendes. Morren adoptirt bezüglich der chemischen Natur des Chlorophylls Resultate, welche Morot gefunden; nach Diesem hätte das Chlorophyll die Formel $C_{18}H_{10}NO_8$ und wäre es stets begleitet von einem entsprechend der Formel C_8H_7O zusammengesetzten Fett (Morot vermuthet, dieses Fett entstehe durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Stärkmehl entsprechend der Gleichung $C_{12}H_{10}O_{10} + 2O = C_8H_7O + 4CO_2 + 3HO$, und das Chlorophyll bilde sich bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Kohlensäure auf dieses Fett unter Mitwirkung von Licht, nach der Gleichung $C_8H_7O + NH_3 + 10CO_2 = C_{18}H_{10}NO_8 + 18O$). Bezüglich der rothen und blauen Pflanzenfarbstoffe tritt Morren auch Morot's Ansicht bei, dafs das Chlorophyll sich niemals zu einem solchen Farbstoff umwandelt. Für den verbreitetsten unter den rothen Farbstoffen wird der Namen Erythrophyll, für den verbreitetsten unter den blauen der Namen Anthocyan beibehalten, und aus dem Verhalten derselben gefolgert, das Anthocyan sei ein dem Lackmus vergleichbares Alkalisalz einer Säure, welche im freien Zustande als Erythrophyll auftrete.

Proteïnstoffe in den Pflanzen. Bezüglich der Untersuchungen von Holle (1) über das Vorkommen von Proteïnstoffen in verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen, und von Maschke (2) über den Bau und die Bestandtheile der Kleberbläschen (Kleberkörnchen) in Bertholletia und deren Entwickelung in Ricinus müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

Gelidium corneum und Plocaria lichenoïdes. In einer in Ostindien aus Seepflanzen dargestellten (3), dort und in China zur Bereitung von Gallerten dienenden

(1) N. Jahrb. Pharm. XI, 338; XII, 65. — (2) Aus d. Botan. Zeit. 1859, Nr. 49 bis 52 in J. pr. Chem. LXXIX, 148. — (3) Vgl. Bleekrode (Rép. chim. appliquée I, 505), nach welchem die in Ostindien zur Darstellung dieser Gallertsubstanz dienende Seepflanze dort *Agar-Agar* genannt wird, und den Jahresber. f. 1856, 686.

Substanz, dann auch in einer Seepflanze jener Gegend, dem *Gelidium corneum*, und in der *Plocaria lichenoïdes* fand Payen (1) eine eigenthümliche, als *Gelose* bezeichnete Substanz. Aus dem *Gelidium corneum* läſst dieselbe sich darstellen durch vorgängiges Behandeln dieser Pflanze mit kalter verdünnter Essig- oder Salzsäure, Wasser, sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Waschen mit viel Wasser (wo etwa 53 pC. vom Gewichte der Pflanze in Lösung gehen, bestehend aus kalkigen Incrustationen, Salzen, Farbstoffen u. a.), und nachheriges Auskochen des Rückständigen mit Wasser; das Decoct erstarrt bei dem Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte, wässeriger Gelose. Die Gelose vermag das 500 fache Gewicht Wasser, in welchem sie bei Siedehitze gelöst wurde, beim Erkalten gallertartig erstarren zu machen; sie ist unlöslich in wässerigen Alkalien, kaltem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren; sie löst sich langsam in concentrirter Schwefel- und Salzsäure unter brauner Färbung und Bildung (mit jeder der genannten Säuren) eines allmälig gestehenden braunen Productes. In der (wie getrockneten?) Gelose wurden im Mittel 42,77 pC. Kohlenstoff, 5,77 Wasserstoff und 51,45 Sauerstoff gefunden. Sie lieſs sich nicht in eine Verbindung nach bestimmten Proportionen einführen. Gelidium corneum und Plocaria lichenoïdes.

Avequin (2) untersuchte die Asche von *Tillandsia usnoïdes*. 1000 Th. dieser Schmarotzerpflanze, mit Blättern und Rinde (bei welcher Temperatur?) getrocknet, gaben 32,35 Asche, bestehend aus 11,47 phosphors., schwefels. und kohlens. Kali und Chlorkalium, 5,96 Kalk und kohlens. Kalk, 9,26 phosphors. Kalk und -Magnesia, und 5,66 Kieselsäure mit etwas Eisen- und Manganoxyd. Tillandsia usnoïdes.

J. B. Enz (3) fand in dem Kraute der *Euphrasia officinalis* eine als eigenthümlich betrachtete eisengrünende Euphrasia officinalis.

(1) Compt. rend. XLIX, 521; im Ausz. Instit. 1859, 342; Rép. chim. pure I, 604. — (2) J. pharm. [3] XXXV, 95. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 175.

Gerbsäure (*Euphrastannsäure*; die Formel der Bleiverbindung sei $C_{32}H_{20}O_{17}$, 3PbO), Weinsäure, Citronsäure, Essigsäure, Milchsäure, Weichharz, rothen Farbstoff, gelben Farbstoff, Chlorophyll, Wachs, fettes Oel, ätherisches Oel, Bitterstoff, scharfen Stoff, gährungsfähigen Zucker, Mannit, Eiweifs, Gummi. 1000 Th. des blühenden Krautes verloren beim Trocknen 620 Wasser und liefsen übergehen in den ätherischen Auszug 44, dann in den weingeistigen 120, in den wässerigen 64, in den salzs. 44 Th.; ungelöst blieben 108 Pflanzenfaser.

Inocarpus edulis.

Cuzent (1) hat Mittheilungen über den Saft von *Inocarpus edulis* Forster gemacht. Der der Rinde junger Bäume oder dem Pericarpium noch grüner Früchte, wenn man Einschnitte macht, entfliefsende Saft ist farblos, färbt sich aber an der Luft bald roth (der Saft älterer Bäume ist gleich beim Ausfliefsen roth gefärbt) und trocknet zu rothen gummiartigen Massen ein, die in Wasser und in Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind. Cuzent beschreibt die Reactionen der Lösungen, namentlich die mannichfaltigen Farbenwandlungen, welche die wässerige Lösung nach Zusatz ätzender Alkalien beim Schütteln mit Luft zeigt und die ihn diesen Saft als vegetabilisches Chamäleon benennen lassen. In dem gerötheten Safte will er einen gelben Farbstoff, *Inocarpin*, und einen gelben, *Xanthinocarpin*, unterscheiden.

Ficaria ranunculoïdes.

Nach Saint-Martin (2) enthält die *Ficaria ranunculoïdes* eine als *Ficarin* bezeichnete eigenthümliche Substanz, die dem Saponin sehr ähnlich sei und sich von diesem nur dadurch unterscheide, dafs sie von Eisenchlorid nicht gefärbt werde. Diese Substanz werde erhalten durch Behandlung des wässerigen Extracts der Pflanze mit Wein-

(1) Aus d. Messager de Tahiti in J. pharm. [3] XXXV, 241. — (2) Aus d. Bulletin de thérapeutique LVI, 520 in Rép. chim. appliquée I, 425.

geist oder des weingeistigen Extracts mit Wasser, und Abdampfen der Lösung. Die Blätter geben davon nur Spuren, die Knollen mehr und die Wurzeln noch mehr. In der Pflanze sei aufserdem eine scharfe, durch Wärme leicht zersetzbare, flüchtige Säure enthalten, vermuthlich die bei allen Ranunculaceen sich wiederfindende (1).

Gnaphalium leontopodium.

A. Bauer (2) untersuchte die Asche vom Edelweifs (*Gnaphalium leontopodium* L.). 100 Th. der bei 100° getrockneten Pflanze (Stengel, Blätter und Blüthen) ergaben 6,5 Th. Asche, und diese die Zusammensetzung (nach Abzug von Kohle und Sand):

CO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3, PO_5	PO_5	SiO_3	SO_3	KCl	KO
20,27	23,76	6,70	1,63	5,47	0,98	5,04	7,13	29,02

Buxus sempervirens.

In einer als vorläufige zu betrachtenden Mittheilung giebt Walz (3) an, dafs in dem Buxbaum aufser dem Alkaloïde *Buxin* (4) auch eine Säure, die *Buxinsäure* enthalten sei, und ein eigenthümlicher gelber Farbstoff, das *Buxoflavin*. Eine in Ammoniak unlösliche, in Kali und Natron lösliche Harzsäure sei ebenfalls vorhanden, und hindere sehr die Reindarstellung des Buxins.

Spilanthes oleracea.

Aus einer Mittheilung von Walz (5) über *Spilanthes oleracea* L. heben wir hervor, dafs bei der Destillation des frischen Krautes mit Wasser keine Spur ätherischen Oels mit überging, während bei der Destillation des getrockneten Krautes mit Wasser das milchige Destillat Oeltropfen und scharfen Geschmack zeigte; ferner, dafs in dieser Pflanze ein scharf schmeckender krystallisirbarer, als *Spilanthin* bezeichneter Körper enthalten sei. Letzterer lasse sich darstellen durch Ausziehen der Pflanze mit Weingeist,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 512. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 200; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 813. — (3) N. Jahrb. Pharm. XII, 302. — (4) Zuerst 1830 von Fauré (J. pharm. [2] XVI, 428; Berzelius' Jahresber. XI, 245) angegeben. Vgl. auch Trommsdorff's Untersuchung der Buxbaumblätter (dessen Neues Journ. XXV, 2, 66; Berzelius' Jahresber. XIII, 267). — (5) N. Jahrb. Pharm. XI, 283.

Digeriren des weingeistigen Extractes mit Thierkohle, Abdestilliren des Weingeists, Eindampfen der rückständigen Flüssigkeit zur Trockne, Lösen des Rückstandes in Aether, abermaliges Digeriren mit Thierkohle, Abdestilliren des Aethers aus dem Filtrat, Lösen des Rückstandes in möglichst wenig Weingeist, Zusatz von Wasser zu dieser Lösung bis Trübung entsteht, und Stehenlassen der Flüssigkeit in einem mit Papier bedeckten Becherglase, wo sich nach einiger Zeit weifse federartig gruppirte Krystalle ausscheiden, die durch Abwaschen mit wenig Wasser rein erhalten werden.

Untersuchung von Cucurbitaceen.

Walz (1) veröffentlichte auch Beiträge zur chemischen Kenntnifs der Cucurbitaceen. Versuche, welche er mit den Früchten von *Momordica elaterium* L. anstellte, u. a. in Beziehung auf den Gehalt der Früchte an Elaterin in verschiedenen Monaten, ergaben keine bestimmteren Resultate und lassen sich hier nicht auszugsweise besprechen. Einen aus *Cucumis Prophetarum* L. von Winckler dargestellten Bitterstoff fand Walz im Wesentlichen aus einem Harz bestehend, das er mit dem Namen *Prophetinharz* und mit der Formel $C_{46}H_{36}O_{14}$ belegt; dasselbe werde bei dem Kochen mit verdünnter Salzsäure gespalten zu einem als *Propheretin* oder *Propheteïn* benannten Körper $C_{40}H_{30}O_8$ und Traubenzucker, für welche Spaltung die Gleichung $C_{46}H_{36}O_{14} = C_{40}H_{30}O_8 + C_6H_6O_6$ gegeben wird.

Untersuchung von Ericineen. (Ericinon.)

Es wurde im Jahresbericht f. 1854, 431 ff. besprochen, dafs Eifsfeldt die s. g. Pyromoringerbsäure mit dem Pyrocatechin identisch fand und es als wahrscheinlich erklärte, dafs alle eisengrünenden Gerbstoffe bei höherer Temperatur Pyrocatechin liefern. Uloth (2) hat zur Prüfung der letzteren Vermuthung weitere Untersuchungen

(1) N. Jahrb. Pharm. XI, 21. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 215; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 324; Chem. Centr. 1859, 337; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 293; Rép. chim. pure I, 591.

ausgeführt. Zunächst theilt er mit, dafs Eifsfeldt selbst aus mehreren Pflanzen, welche eisengrünenden Gerbstoff enthalten, (Krameria triandra, Tormentilla erecta, Polygonum bistorta) durch trockene Destillation des Abdampfrückstandes des wässerigen Extractes derselben Pyrocatechin erhalten und dasselbe durch Elementaranalysen als solches nachgewiesen hatte; auch, dafs nach Eifsfeldt's Beobachtungen manche Pflanzen (so Tormentill- und Bistortawurzel) eisenbläuenden und eisengrünenden Gerbstoff zugleich enthalten, und dafs dann bei fractionirtem Fällen mit essigs. Bleioxyd zuerst der eisenbläuende und erst später der eisengrünende niedergeschlagen wird; ferner, dafs die bei Destillation des eingedampften Extractes solcher Pflanzen etwa sich bildende Pyrogallussäure, wenn in nicht zu überwiegender Menge neben Pyrocatechin vorhanden, sich während des Abdampfens bei Gegenwart von brenzlichem Oel vollkommen zerlegt, während das Pyrocatechin diese Zersetzung nicht erleidet. Uloth selbst stellte Versuche an mit Heidelbeerkraut (von Vaccinium Myrtillus), welches viel eisengrünenden Gerbstoff enthält; der Abdampfrückstand des Decocts dieses Krautes wurde der trockenen Destillation unterworfen, das (zur Vermeidung von Verlust in zwei mit einander verbundenen, gut abgekühlten Vorlagen aufgesammelte) Destillat mit essigs. Bleioxyd gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat zur Krystallisation gebracht, die Krystalle durch Wiederholung der Behandlung mit essigs. Bleioxyd u. s. w. und schliefslich durch Sublimation nach Art der Benzoësäure gereinigt; sie ergaben dann alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Pyrocatechins. Auch das Kraut von Pyrola umbellata, Calluna vulgaris und Ledum palustre (in welchen Pflanzen eisengrünender Gerbstoff enthalten ist) gab bei dieser Behandlung Pyrocatechin; das von Arbutus uva ursi und von Rhododendron ferrugineum (worin eisenbläuender Gerbstoff enthalten ist) gab hingegen weder

Untersuchung von Erinieeen. (Ericinon.)

Untersuchung von Ericineen. (Ericinon.)

Pyrocatechin noch Pyrogallussäure (letztere hatte sich vermuthlich während des Abdampfens zersetzt). — Alle die genannten Pflanzen gaben bei der trockenen Destillation noch einen eigenthümlichen indifferenten krystallisirbaren Körper, welchen Uloth, da nur Ericineen denselben zu liefern scheinen, *Ericinon* nennt. Dieses bleibt bei dem Fällen der durch trockene Destillation des Extracts der Pflanzen erhaltenen Flüssigkeit mit essigs. Bleioxyd gelöst, und wird aus dieser Lösung durch Abscheiden des darin enthaltenen Blei's mittelst Schwefelwasserstoffs, Eindampfen des Filtrats und Sublimiren des Rückstandes erhalten (die Sublimation ist nur mit kleinen Mengen zwischen Uhrgläsern auszuführen; das zuerst Sublimirende ist flüssig und enthält gewöhnlich viel Essigsäure; später, und namentlich beim Erhitzen bis zur vollständigen Verkohlung des Rückstandes, erhält man ein krystallinisches Sublimat). Das reine Ericinon sublimirt zu weifsen seideglänzenden federartig gruppirten Krystallen, ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in quadratischen, durch dreieckige oder durch rhombische Flächen zugespitzten Nadeln. Seine Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben, zersetzt sich aber allmälig unter Bräunung und Annahme saurer Reaction (auch die festen Krystalle verändern sich, namentlich bei Lichteinflufs, allmälig unter röthlicher und dann dunklerer Färbung). Es ist geruchlos, schmeckt süfslich und dann etwas zusammenziehend. Es schmilzt bei etwa 167° und erstarrt krystallinisch; die Sublimation beginnt schon weit unter dem Schmelzpunkt, bei höherer Temperatur geht sie unter theilweiser Verkohlung vor sich. Seine Lösung wird durch einfach- oder basisch-essigs. Bleioxyd nicht gefällt (erst auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein weifser, später sich dunkel färbender Niederschlag), durch Eisenoxyd- oder Eisenoxydulsalze nicht verändert; sie reducirt Silber und Gold aus ihren Salzen rasch, Platin aus dem Chlorid erst beim Kochen unter Zusatz von Ammoniak, Kupferoxydul

aus alkalischer Kupferoxydlösung schon in der Kälte; durch Alkalien wird sie unter Sauerstoffabsorption rasch gebräunt, und wenn alles Ericinon zersetzt ist, tritt Entfärbung ein. Durch Salpetersäure wird das Ericinon zu Oxalsäure umgewandelt. In Salzsäure löst es sich ohne Zersetzung; auf Zusatz von chlors. Kali zu der warmen Lösung scheidet sich Chloranil $C_{12}Cl_4O_4$ aus. Nach seinen Analysen des im leeren Raum über Schwefelsäure getrockneten Ericinons legt Uloth demselben die Formel $C_{24}H_{12}O_9$ bei (1). Er betrachtet es als möglich, daſs dieser Körper sich durch Zersetzung des in den Ericineen enthaltenen Ericolins (2) bilde, und nicht für wahrscheinlich, daſs derselbe aus den eigenthümlichen Gerbsäuren dieser Pflanzen entstehe; Catechu, Gelbholz und andere Gerbstoffe ergaben Nichts von diesem Körper. — Wir fügen gleich noch bei, daſs (1860) Hesse (3) das Ericinon als identisch mit dem Hydrochinon betrachtet, Zwenger (4), unter dessen Leitung Uloth seine Untersuchung ausführte, die Verschiedenheit beider Körper aufrecht erhält. Untersuchung von Ericineen. (Ericinon.)

Nach F. Schulze (5) ist Kieselsäure in den Wurzeln der Gräser reichlich enthalten, und zwar an den Zellenwandungen in der Art abgelagert, daſs nach vorsichtigem Einäschern und Auskochen mit Salzsäure die Zellenstructur noch wohl ersichtlich ist. Sorgfältig gereinigte Wurzelfasern von *Dactylis glomerata* enthielten 24 pC. Trockensubstanz; letztere ergab 9,427 pC. Asche, welche 41,974 pC. Kieselsäure enthielt (in 100 Th. der trockenen Wurzelfasern sind 3,957 pC. Kieselsäure enthalten). Kieselsäure in den Wurzeln der Gräser.

Jos. Müller (6) hat die Wurzel von *Corydalis bulbosa* und das darin enthaltene Corydalin einer neuen Wurzel von Corydalis bulbosa.

(1) A. Wurtz (Rép. chim. pure I, 593) hält die Formel $C_{16}H_8O_6$ für wahrscheinlicher. — (2) Jahresber. f. 1852, 688; f. 1853, 673. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 301. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXV, 108. — (5) Ann. Ch. Pharm. CIX, 180; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 247; Chem. Centr. 1859, 416. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 526.

Wurzel von Corydalis bulbosa.

chemischen Untersuchung unterworfen. Er fand in dem bei Destillation der Wurzel mit Wasser Uebergegangenen flüchtiges Oel und Essigsäure; von 100 Th. der (wie getrockneten?) Wurzel gingen 2,18 in den ätherischen Auszug (aufser geringen Mengen des Alkaloïds vorzugsweise gelbgrüner Farbstoff, fettes Oel, etwas Harz), 24,62 in den alkoholischen Auszug (fast die ganze Menge des Alkaloïds, der gröfste Theil des Harzes, ferner Citronsäure, Essigsäure, Aepfelsäure (1), eisengrünende Gerbsäure, sowie geringe Mengen Schleimzucker), 3,44 in den wässerigen Auszug (im kalten wässerigen Auszug war Albumin enthalten, im heifs bereiteten war vorwaltend Stärkmehl, vielleicht mit Spuren von Valeriansäure), 15,51 in den salzs. Auszug (darunter Pektin und oxals. Kalk), und ungelöst waren dann noch 54,25 (Holzfaser, geronnenes Albumin und mineralische Bestandtheile). Die ganz ausgetrocknete Wurzel gab 5,93 pC. Asche, und diese enthielt:

SiO_3	SO_3	PO_5	Cl	CO_2	Fe_2O_3	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO
35,68	11,29	9,32	2,35	1,97	4,10	0,15	3,80	8,26	7,48	5,20	10,40.

Zur Darstellung des in dieser Wurzel enthaltenen Alkaloïds, des *Corydalins* (2), fand Müller es nach mehreren ungenügenderen Versuchen am besten, die Wurzel mit salzsäurehaltigem Wasser auszuziehen, die geklärte Flüssigkeit mit etwas überschüssigem kohlens. Natron zu versetzen, den Niederschlag nach dem Auswaschen nochmals in salzsäurehaltigem Wasser zu lösen und die filtrirte Lösung mit kohlens. Natron zu fällen, diesen Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit frisch rectificirtem Terpentinöl zusammenzustellen welches das Corydalin auflöst, diese Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser zu schütteln und nun aus der wässerigen Lösung das Alkaloïd

(1) Fumarsäure (vgl. Jahresber. f. 1858, 568 f.) fand sich nicht. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 643 f.

durch Kali auszufällen. Das Corydalin ist, so dargestellt, ein weifses lockeres amorphes Pulver (bei dem langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung scheidet es sich als weifse staubartige Masse ab), geruchlos, im feuchten Zustande bitter schmeckend; es färbt sich im directen Sonnenlicht wie auch bei längerem Erhitzen auf eine seinem Schmelzpunkt nahe Temperatur citronengelb; es schmilzt bei 60 bis 70° und wird bei starkem Erhitzen zersetzt; es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine gelbe Flüssigkeit; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgelbrother Färbung; mit schwächeren oder verdünnten Säuren bildet es farblose Lösungen. Müller leitet aus Einer Analyse die Formel $C_{92}H_{58}N_2O_{14}$ für das bei 50° und dann über Schwefelsäure getrocknete Corydalin ab; krystallinische Verbindungen desselben mit Säuren liefsen sich nicht erhalten.

Wurzel von Sambucus Ebulus.

J. B. Enz (1) fand in der (im April gesammelten) Attichwurzel von organischen Bestandtheilen : Spuren ätherischen Oeles, Valeriansäure, Essigsäure, Weinsäure, eisengrünende Gerbsäure, fettige Materie, Harz, Saponin, scharfe und bittere Materie, gährungsfähigen Zucker, Eiweifs, Gummi, Stärkmehl.

Wurzel von Cyclamen Europaeum.

Th. W. C. Martius (2) fand für die Zusammensetzung des aus dem weingeistigen Decoct der Knollen von *Cyclamen Europaeum* krystallisirt erhaltenen *Cyclamins* (3) die empirische Formel $C_{40}H_{24}O_{20}$; beim Kochen mit verdünnten Säuren spalte sich dasselbe zu *Cyclamiretin* und Zucker nach der Gleichung : $C_{40}H_{24}O_{20} + 2HO = C_{28}H_{16}O_{12} + C_{12}H_{10}O_{10}$.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 15. — (2) Aus N. Repert. Pharm. VIII, 388 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 391. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 518; f. 1858, 524.

Wurzel von Toddalia aculeata.

Guibourt (1) hat einige Reactionen des wässerigen Aufgusses der s. g. Lopezwurzel beschrieben, welche (die echte) er als von *Toddalia aculeata* abstammend nachzuweisen sucht. — Wittstein (2) hat die Resultate einiger Versuche mitgetheilt, welche H. Weber mit der echten Lopezwurzel angestellt hat; successive Behandlungen der Wurzel mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünnter Salzsäure entzogen derselben etwa 40 pC., und in Lösung gegangen waren namentlich ein Bitterstoff, ein geschmackloses Harz, Gummi, Gerbstoff, Stärkmehl und oxals. Kalk.

Wurzel von Smilax syphilitica.

Rost van Tonningen (3) fand *a* in Sarsaparillwurzel, die in Java cultivirt war, *b* in solcher, die nach Java zum Arzneigebrauch importirt war :

	a	*b*
Wasser . . .	16,000	13,316
Stärkmehl . . .	21,000	20,566
Albumin . . .	1,160	0,947
Harz	2,190	2,340
Fett	1,304	1,405
Smilacin . . .	0,073	0,956
Extractivstoff . .	5,009	9,443
Pflanzenfaser . .	44,746	42,630
Asche . . .	4,526	5,374

und theilt auch vergleichende Angaben bezüglich einzelner Aschebestandtheile mit.

Wurzel von Anchieta salutaris.

Th. Peckolt (4) hat die Wurzelrinde von *Anchieta salutaris* untersucht und giebt an, den medicinisch wirksamen Bestandtheil derselben, das *Anchietin*, namentlich in der Art erhalten zu haben, dafs er die frische Wurzelrinde zu feinem Brei zerstampft an der Luft stehen liefs, bis sich vollständige Gährung eingestellt hatte, dann mit verdünnter Salzsäure auszog und aus der filtrirten Flüssig-

(1) J. pharm. [3] XXXV, 15; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 546. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 556. — (3) Aus d. Naturkundig Tijdschrift van Nederlandsch Indie XV, 1 in Rép. chim. appliquée I, 271. — (4) Arch. Pharm. [2] XCVII, 271.

keit das Anchietin mittelst Ammoniak niederschlug. Das Anchietin krystallisire in strohgelben Nadeln, schmecke ekelerregend, sei geruchlos, unlöslich in Aether und in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol zu schwach alkalisch reagirender Flüssigkeit; auf Platinblech erhitzt schmelze es und verflüchtige es sich fast gänzlich unter Ausstofsung starker Dämpfe; verdünnte Säuren neutralisire es und bilde damit theilweise krystallisirbare Salze. Bezüglich der detaillirten Analyse der Wurzelrinde verweisen wir auf die Abhandlung.

Sumbulwurzel. (Umbelliferon.)

C. Sommer (1) hat sich mit der Sumbulwurzel beschäftigt und aus dem in ihr und in anderen Umbelliferen enthaltenen Harze einen Körper dargestellt, welchen er als *Umbelliferon* bezeichnet. Als die zerschnittene Wurzel mit Aether ausgezogen, aus dem Auszug der Aether verdunstet und der rückständig bleibende angenehm riechende Balsam mit Wasser destillirt wurde, gingen nur wenige Tropfen eines blafsgelben, auf Wasser schwimmenden und darin unlöslichen, in Weingeist und Aether löslichen Oeles über (die, concentrirt mehr nach Angelicawurzel, verdünnt aber nach Moschus riechende Lösung reagirt neutral, verharzt aber an der Luft rasch unter Annahme saurer Reaction und dunklerer Färbung). Der Rückstand von dieser Destillation gab, nach dem Verjagen des Wassers stärker erhitzt, erst ein blasses und dann grünliches dünnflüssiges Oel von deutlichem Kreosotgeruch, später dichte weifse Dämpfe, die sich zu einem blauen Oel und zu einem strahlig-krystallinischen Sublimate verdichteten. Das blaue Oel zeigte keinen constanten Siedepunkt und über seine Zusammensetzung liefs sich Nichts Genaueres

(1) Arch. Pharm. [2] XCVIII, 1; in Ausz. Chem. Centr. 1859, 369; Rép. chim. pure I, 567. Sommer bezweifelt, dafs Angelicasäure in der Sumbulwurzel enthalten sei (vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 528); Reinsch's Bemerkungen hierzu vergl. N. Jahrb. Pharm. XII, 284.

Sumbulwurzel. (Umbelliferon.)

feststellen. Das krystallinische Sublimat ist das Umbelliferon. Dieses wurde durch Pressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Man erhält es so in weifsen, schwach-seideglänzenden, concentrisch-gruppirten Nadeln. Es löst sich aufser in Wasser leicht auch in Weingeist, Aether und Chloroform; die wässerige Lösung erscheint im durchgelasssenen Lichte wasserhell, zeigt aber im reflectirten Lichte blauen Schiller (dieser wird durch Zusatz von Alkalien verstärkt, durch Zusatz von Säuren aufgehoben). Es ist geschmacklos, in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen nach Cumarin riechend. Es schmilzt bei 240° zu einem schwach gelblichen, krystallinisch erstarrenden Oel; es läfst sich vollständig sublimiren (die Sublimation beginnt schon unterhalb des Schmelzpunktes). Durch Salpetersäure wird es zu Oxalsäure umgewandelt, durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte mit blauschillernder Färbung gelöst und auch beim Kochen mit solcher Schwefelsäure nur ohne Zersetzung gelöst; auch in Salzsäure und in Essigsäure löst es sich ohne Veränderung. Chlor greift die trockenen Krystalle von Umbelliferon kaum an, zersetzt es aber in wässeriger Lösung rasch unter Ausscheidung einer geringen Menge eines chocoladefarbenen Pulvers. Das Umbelliferon fand Sommer auch, neben blauem Oel, unter den Producten der trockenen Destillation des Rückstandes vom weingeistigen Auszuge anderer von Umbelliferen abgesonderter Substanzen, z. B. des Galbanumharzes, der Asa foetida, des Gummi sagapenum, des Gummi opopanax (nicht des Gummi ammoniacum), wie auch des Rückstandes des weingeistigen Auszuges der Wurzeln solcher Pflanzen, z. B. der Radix levistici, R. angelicae, R. meu und R. imperatoriae. Aus Harzen und Gummiharzen anderer Pflanzen liefs sich kein Umbelliferon erhalten; eine Ausnahme macht nur, dafs der von Zwenger (1) aus dem

(1) Jahresber. f. 1854, 631.

weingeistigen Extract der Seidelbastrinde erhaltene Körper Umbelliferon ist. Die Analysen des aus verschiedenen Pflanzen stammenden, bei 100° getrockneten Umbelliferons entsprachen der Formel $C_{12}H_4O_4$. Eine Verbindung dieses Körpers mit einem Metalloxyd darzustellen gelang nicht; in seinen Lösungen bringt von Salzen schwerer Metalle nur basisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag hervor, der sich aber beim Auswaschen zersetzt; beim Kochen reducirt das Umbelliferon Silber und Gold aus ihren Salzen; auf alkalische Kupferoxydlösung wirkt es aber nicht deutlich reducirend ein.

In dem Safte von Zuckerrüben glaubte F. Michaëlis früher neben Oxalsäure und Citronsäure eine eigenthümliche, als Rübensäure benannte Säure zu finden. Er hat jetzt (1) gefunden, daſs diese Rübensäure nicht existirt. Zur Bestimmung der Citronsäure im Rübensaft empfiehlt er, diesen mit Essigsäure anzusäuern, zur Coagulirung der Proteïnsubstanzen auf 94° zu erhitzen, das Filtrat mit Ammoniak alkalisch zu machen, die Phosphorsäure mittelst essigs. Magnesia und die Oxalsäure mittelst essigs. Kalk auszufällen, die Flüssigkeit im Wasserbade bis zu neutraler Reaction einzudampfen, sie mit Ammoniak alkalisch zu machen und mit Bleiessig zu fällen, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen, das Filtrat zu Extractdicke einzudampfen, aus diesem Extract die Citronsäure mit Aether auszuziehen und durch Verdunstenlassen des Aethers krystallinisch zu gewinnen, den in Aether unlöslichen Rückstand mit Alkohol auszukochen (welcher nun keine Citronsäure löst) und das ungelöst Bleibende, aus Legumin, phosphors. und citrons. Kalk Bestehende in Salzsäure zu lösen, den Eindampfrückstand dieser Lösung nach dem Glühen nochmals in Salzsäure zu lösen, wieder einzudampfen und zu glühen,

Runkelrüben.

(1) J. pr. Chem. LXXVI, 467; im Ausz. Rép. chim. pure I, 561.

und aus dem Gehalt dieser Masse an Chlorcalcium auf die Menge des vorhanden gewesenen citrons. Kalks zu schliefsen und das Gewicht der darin enthaltenen Citronsäure dem der für sich krystallinisch dargestellten zuzurechnen.

Rinde von Fraxinus excelsior. (Fraxin.)

Im Jahresberichte f. 1857, 525 f. wurde besprochen, dafs Salm-Horstmar die fluorescirende Substanz aus der Eschenrinde krystallisirt erhalten und als *Fraxin* bezeichnet hat, sowie auch, dafs diese Substanz bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure ein krystallisirbares Spaltungsproduct gebe. Salm-Horstmar hat nun (1) das letztere Spaltungsproduct, welches er *Fraxetin* nennt, genauer untersucht. Das Fraxetin scheidet sich bei dem Digeriren des Fraxins mit verdünnter Schwefelsäure bald aus. Es schmeckt schwach zusammenziehend, ist geruchlos, bildet aus der schwefels. Flüssigkeit sich abscheidend farblose nadelförmige oder dendritisch gruppirte Krystalle, aus Alkohol krystallisirend rectanguläre, rhombische oder sechsseitige Tafeln; es löst sich in etwa dem 10000fachen Gewichte kalten, dem 300fachen Gewichte siedenden Wassers (die concentrirte heifse Lösung reagirt sauer), etwas leichter in Weingeist, etwas auch in warmem Aether; es schmilzt bei der Schmelzhitze des Zinns ohne Bräunung, und erstarrt krystallinisch. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit lebhaft gelber Farbe, und scheidet sich nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wieder krystallinisch aus; auch in Salzsäure ist es unverändert löslich; in Salpetersäure geworfen färbt es diese nacheinander dunkelviolett, granatroth, rosenroth, gelb, und dann wird die Flüssigkeit farblos. Die wässerige Lösung des Fraxetins wird durch Ammoniak und kohlens. Alkalien gelb gefärbt; ebenso durch Baryt, Strontian und

(1) Pogg. Ann. CVII, 327; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 255; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 365; Chem. Centr. 1859, 819; Rép. chim. pure I, 472.

Kalk im festen Zustande, während die beiden ersteren Erden sich mit einem rothen, später schwärzlich-grün werdenden, der Kalk mit einem orangefarbenen und dann bräunlichen Ueberzuge bedecken. Die kohlens. Erden färben die Fraxetinlösung gelb und lassen einen mit grüner Farbe fluorescirenden, in reinem Wasser unlöslichen Niederschlag sich bilden; essigs. Baryt und Strontian färben die Lösung gelb und nach dem Verdunsten bleibt bei den Krystallen ein grüner Rückstand; salpeters. Silber giebt in der Lösung eine schwarze Wolke, Eisenchlorid grünlich-blaue Färbung, kohlens. Blei färbt sich citrongelb. Die Lösung des Fraxetins in schwefligs. Ammoniak wird durch Ammoniak nur gelb gefärbt, verhält sich also verschieden von der des Aesculetins. — Rochleder (1) giebt nach seinen Analysen dem bei 110 bis 120° getrockneten Fraxin (durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wasserfreiem Alkohol erhielt er dieses in farblosen, denen des Zinkvitriols ähnlichen Krystallen; es schmilzt bei 320° unter Verlust von Wasser zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen, in alkalihaltendem Wasser mit orangerother Farbe löslichen Masse erstarrt) die Formel $C_{42}H_{23}O_{27}$, dem bei 120° getrockneten Fraxetin die Formel $C_{30}H_{12}O_{16}$ (das lufttrockene Fraxetin enthalte noch $1^1/_2$ Aeq. Wasser, die bei 100° fast vollständig entweichen); die Spaltung des Fraxins erklärt er entsprechend der Gleichung: $C_{42}H_{23}O_{27} + HO = C_{30}H_{12}O_{16} + C_{12}H_{12}O_{12}$. — A. Wurtz (2) hält es, nach Rochleder's Analysen selbst, für wahrscheinlicher, das Fraxin möge $C_{42}H_{22}O_{26}$ und seine Spaltung durch: $C_{42}H_{22}O_{26} + 2HO = C_{30}H_{12}O_{16} + C_{12}H_{12}O_{12}$ ausgedrückt sein.

Rinde von Fraxinus excelsior. (Fraxin.)

(1) Pogg. Ann. CVII, 381; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 257; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 366; Chem. Centr. 1859, 820; Rép. chim. pure I, 473. — (2) Rép. chim. pure I, 473.

Rinde von Aesculus hippocastanum. (Paviin.)

Nach G. G. Stokes (1) ist mit dem Fraxin vielleicht der von ihm in den Rinden von *Aesculus-* und *Pavia-*Arten gefundene, als *Paviin* bezeichnete Körper (2) identisch. Zur Darstellung des letzteren wird das wässerige Decoct der Roſskastanienrinde kalt mit so viel von einem Eisenoxydsalz versetzt, daſs bei Zusatz von Ammoniak zu einer Probe der Flüssigkeit der Niederschlag sich sofort in Flocken abscheidet und die überstehende Flüssigkeit rein hellgelb und stark fluorescirend ist, dann das Ganze mit Ammoniak gefällt, von dem Filtrat etwa $^1/_4$ mit essigs. Bleioxyd unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren gefällt, der Niederschlag sofort durch Zusatz von Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure wieder in Lösung gebracht, diese Lösung zu den übrig gebliebenen $^3/_4$ des erwähnten Filtrats, nach Ansäuern derselben, gesetzt, diese Mischung mit Ammoniak gefällt (*A*), das Filtrat mit basisch-essigs. Bleioxyd gefällt (*B*) und diese zwei Niederschläge, jeder für sich, in Essigsäure gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat krystallisiren gelassen; der erst erhaltene Niederschlag (*A*) giebt Paviin, der zuletzt erhaltene (*B*) Aesculin. Die optischen Eigenschaften des Paviins wurden denen des Fraxins ganz gleich gefunden.

Chinarinden. (Chinovin.)

Hlasiwetz (3) veröffentlichte Untersuchungen über das *Chinovin*, den in den Chinarinden enthaltenen Körper, welcher sonst weniger passend als Chinovabitter oder Chinovasäure bezeichnet wurde (4). Er beobachtete, daſs

(1) Chem. Soc. Qu. J. XII, 126; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 223. — (2) Jahresber. f. 1858, 524. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXV, 503; Ann. Ch. Pharm. CXI, 182; J. pr. Chem. LXXVIII, 104; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 825; Ann. ch. phys. [3] LVII, 360; J. pharm. [3] XXXVI, 385. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 411, 416. De Vrij (J. pharm. [3] XXXVII, 255) hält es für besser, diesem Körper die Bezeichnung Chinovabitter zu lassen. Er fand denselben übrigens in allen Theilen der auf Java cultivirten *Cinchona Calisaya*, und zwar in dem holzigen Theile der Wurzeln 2,57, in der Wurzelrinde 1,08, im Holze des Stammes 1,80, in der Rinde des Stammes 0,36,

derselbe in weingeistiger Lösung durch die Einwirkung von salzs. Gas zu einer Zuckerart und einer krystallisirbaren Säure gespalten wird, und veranlaſste Gilm zu Versuchen über diese Producte, welche folgende Resultate ergaben. Wird getrocknetes salzs. Gas in eine Lösung von Chinovin in starkem Weingeist geleitet, so erhitzt sich die Flüssigkeit bald und es scheidet sich dann ein weiſses Krystallmehl aus. Dieses Product wird durch Abwaschen mit schwachem Weingeist und Umkrystallisiren aus starkem Weingeist (man muſs es mit groſsen Mengen Weingeist lange kochen und die Lösung dann durch Abdestilliren des Weingeists concentriren, wo es sich wieder als sandiges Krystallpulver ausscheidet) rein erhalten. Es bildet getrocknet ein rein weiſses Pulver, welches nach Grailich's Bestimmung aus sechseckigen, dem rhombischen System angehörigen Blättchen besteht. Es hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, zersetzt die kohlens. Alkalien bei der Lösung in denselben, und läſst beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung das Ammoniak entweichen; Hlasiwetz theilt ihm die Benennung *Chinovasäure* zu. Die Chinovasäure ist geschmacklos, in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist sehr wenig, in siedendem auch nicht reichlich löslich, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Chinarinden. (Chinovin.)

in der Rinde der holzigen Zweige 0,68, in den krautartigen Stengeln 0,85 und in den trockenen Blättern 0,23 pC.; der Gehalt der verschiedenen Organe der Pflanze an Chinovabitter ist (mit Ausnahme der keine Alkaloïde enthaltenden Blätter) dem an Alkaloïden umgekehrt proportional. Rohes Chinovabitter lieſs sich durch Behandlung mit Chloroform in einen darin löslichen, auch in Weingeist leicht löslichen, die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts drehenden amorphen (*A*) und in einen in Chloroform unlöslichen, in Weingeist schwer löslichen, aber aus dieser Lösung in mikroscopischen Krystallen zu erhaltenden, die Polarisationsebene des Lichtes noch stärker nach Rechts drehenden (*B*) Körper zerlegen; von diesen beiden Körpern erkannte de Vrij, nachdem er mit Hlasiwetz' Untersuchungen bekannt geworden, den ersteren (*A*) als Chinovin (reines Chinovabitter) und den letzteren (*B*) als Hlasiwetz' Chinovasäure.

Chinarinden. (Chinovin.) Ammoniak und in verdünnten wässerigen Alkalien zu stark bitter schmeckenden Flüssigkeiten; die ammoniakalische Lösung wird von Salzen der schweren Metalle gefällt und scheidet auf Zusatz einer Säure die Chinovasäure als voluminöse gallertartige Masse aus, die bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit pulverig wird; die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Auf Platin erhitzt schmilzt die Chinovasäure und erstarrt rissig; stärker erhitzt stöfst sie einen wie Weihrauch riechenden Dampf aus, brennt mit Flamme und hinterläfst keinen Rückstand. Die bei 100° getrocknete Chinovasäure (sie verliert bei 140° Nichts an Gewicht; sie ist schwer verbrennlich) ergab eine der Formel $C_{48}H_{38}O_8$ entsprechende Zusammensetzung. Eine concentrirte ammoniakalische Lösung dieser Säure giebt bei Zusatz starker Kalilauge eine voluminöse kleisterartige Ausscheidung (diese bildet sich auch bei dem Concentriren einer verdünnten klaren Lösung der Säure in Kalilauge), welche ausgeprefst und bei 160° getrocknet die Zusammensetzung $C_{48}H_{36}K_2O_8 + 3HO$ ergab. Das Natronsalz entsteht wie das Kalisalz und ist ihm sehr ähnlich. Baryt-, Strontian- und Kalkverbindungen scheiden sich beim Zusatz der salzs. Salze dieser Erden zur ammoniakalischen Lösung der Chinovasäure gallertartig aus (bei Anwendung weniger concentrirter Lösungen erst allmälig). Mit salpeters. Silber giebt die ammoniakalische Lösung der Chinovasäure einen voluminösen, am Lichte sich rasch verändernden Niederschlag, im leeren Raum und dann bei 120° getrocknet $C_{48}H_{36}Ag_2O_8$; mit schwefels. Kupfer einen hellblauen Niederschlag, dessen Kohlenstoff- und Kupfergehalt nach dem Trocknen bei 120° (bei höherer Temperatur bräunt sich die Verbindung) annähernd der Formel $C_{48}H_{36}Cu_2O_8 + 10HO$ entsprachen. Salzsäure und selbst kochende gewöhnliche Salpetersäure sind fast ohne Einwirkung auf Chinovasäure; in Schwefelsäure löst sich dieselbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. Bei der trockenen Destillation giebt sie

zuerst ein nach Terpentinöl riechendes dünnflüssiges Oel, dann nach Weihrauch riechende Dämpfe und ein im Halse der Retorte sich verdichtendes bernsteingelbes dickliches Liquidum. Mit Phosphorsuperchlorid zusammengerieben oder erwärmt verflüssigt sich die Chinovasäure unter Chlorwasserstoffentwickelung; bei der Destillation geht dann Phosphoroxychorid über und der Rückstand schwärzt sich. Hlasiwetz hebt hervor, dafs die Chinovasäure unter den Säuren der Insolinsäure $C_{18}H_8O_8$ (1) am ähnlichsten ist und dafs sie mit der Formel $C_{48}H_{38}O_8$ dieser auch homolog wäre. — Die bei der Spaltung des Chinovins zugleich mit der Chinovasäure auftretende Zuckerart bleibt in dem Weingeist zugleich mit Salzsäure gelöst; zur raschen Entfernung der letzteren ist die Flüssigkeit sofort mit wasserfreiem kohlens. Natron (oder auch mit kohlens. Bleioxyd) zu neutralisiren, zu filtriren und mit etwas wasserfreiem Weingeist nachzuwaschen, das Filtrat nach dem Abdestilliren des Weingeists bei 100° zur Trockne zu bringen, der Rückstand mit Wasser zu behandeln, die filtrirte Lösung abermals einzudampfen und der Rückstand mit wasserfreiem Weingeist auszuziehen. Die bei dem Verdunsten dieser Lösung hinterbleibende Zuckerart ist nicht Traubenzucker sondern kommt dem Mannitan (2) nahe. Sie ist unkrystallisirbar, hat aber eine Neigung zum Festwerden, ist hygroscopisch, schmeckt fade und schwach bitter, riecht beim Erwärmen caramelartig, reducirt nur in concentrirter Lösung eine alkalische Kupferoxydlösung; nach dem Trocknen bei 100° ergab sie die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{10}$, längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten verliert sie noch etwas Wasser. — Für das Chinovin nimmt Hlasiwetz auf Grund der für die Zusammensetzung seiner Spaltungsproducte gefundenen Resultate die Formel $C_{60}H_{48}O_{16}$ an, und erörtert, dafs Schnedermann's Ana-

Chinarinden. (Chinovin.)

(1) Jahresber. f. 1855, 481. — (2) Jahresber. f. 1856, 654 ff.

Chinarinden. (Chinovin.) lysen (1) derselben entsprechen und die von R. Schwarz (2) und die von ihm selbst (3) ausgeführten Analysen sich mit dieser Formel unter der Voraussetzung, dafs durch Trocknen bei allzuhoher Temperatur die Elemente des Wassers ausgetreten seien, vereinbaren lassen; die Spaltung des Chinovins wäre dann ausgedrückt durch die Gleichung : $C_{60}H_{48}O_{16} + 2HO = C_{48}H_{38}O_8 + C_{12}H_{12}O_{10}$.

O. Hesse (4) hat in einem Aufsatz über die humusartigen Bestandtheile der Chinarinden mitgetheilt, dafs er die von Reichel (5) bei der Untersuchung alter Huannoco-China aufgefundene, von der Torfhuminsäure verschiedene und als *Lignoïn* bezeichnete braune Substanz nach dem Trocknen bei 100° entsprechend der Formel $C_{40}H_{23}NO_{16}$ zusammengesetzt fand. Diese Substanz löst sich sehr leicht in kohlens. Alkalien; die Lösung nimmt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Sauerstoff aus der Atmosphäre auf. Bei dem Kochen der braunen Substanz mit Aetzkali entweicht Ammoniak; was dann gelöst bleibt, hat wohl die Formel $C_{40}H_{20}O_{16}$; mit seiner Zusammensetzung kommt auch die des Chinovaroths (6) und die des Phlobaphens (7) überein, und einen ähnlichen Körper erhielt auch Reichel aus rother China. Hesse ist der Ansicht, in den Rinden der Cinchona- und der damit verwandten Species sei eine gleich zusammengesetzte, von dem Chinaroth von Schwarz (8) wesentlich verschiedene braune Humusmaterie $C_{40}H_{20}O_{16}$ abgelagert.

(1) Ann. Ch. Pharm. XLV, 277. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 411. — (3) Vgl. daselbst, 416. — (4) Ann. Ch. Pharm. CIX, 341; im Ausz. Rép. chim. pure I, 440. — (5) Dessen Schrift über Chinarinde und deren chemische Bestandtheile; Leipzig 1856. — (6) Hlasiwetz (Jahresber. f. 1851, 415) hatte die Zusammensetzung des Chinovaroths durch $C_{12}H_6O_5$ ausgedrückt. — (7) Stähelin und Hofstetter (Ann. Ch. Pharm. LI, 68) gaben für das Phlobaphen die Formel $C_{20}H_8O_8$. Vgl. auch Jahresber. f. 1853, 579. — (8) Jahresber. f. 1851, 412 f.

Rinde von Strychnos toxifera.

Wittstein (1) hat das als Urari benannte, zum Vergiften der Pfeilspitzen angewendete Gift untersucht, welches die Indianer in Guyana aus der Rinde von *Strychnos toxifera* Schomburgk (2) bereiten, und darin Strychnin und Brucin gefunden. Auch in der genannten Rinde selbst hat er diese Alkaloïde nachgewiesen.

Rinde von Carapa Tulucuna.

E. Caventou (3) hat die Rinde der in Guyana einheimischen *Carapa Tulucuna* untersucht. Er fand darin aufser einem als *Tulucunin* bezeichneten Bitterstoff einen löslichen rothen, einen unlöslichen rothen und einen gelben Farbstoff, ein grünes Fett, wachsartige Materie, Stärkmehl (Spuren) und Holzfaser. Das Tulucunin ist eine bitter schmeckende unkrystallisirbare harzartige Substanz, unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und in Chloroform, wenig löslich in Wasser; characteristisch für es ist die blaue Färbung, die es bei Einwirkung von Schwefelsäure (in der Kälte), Citron-, Wein- oder Oxalsäure (bei schwacher Erwärmung) zeigt; seine Zusammensetzung drückt Caventou aus durch $C_{20}H_{14}O_8$. Zur Darstellung des Tulucunins bringt man den wässerigen Extract der Rinde zu Syrupconsistenz, erschöpft ihn mit 33grädigem Weingeist, setzt Kalkmilch zur Flüssigkeit wo Entfärbung derselben eintritt, decantirt nach längerem ruhigen Stehen die Flüssigkeit und dampft sie zu Extractconsistenz ein, behandelt sie wieder mit starkem Weingeist, verdampft die Lösung nochmals zu Syrupconsistenz und löst nun in Chloroform; beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung scheidet sich das Tulucunin als hellgelbe amorphe Masse ab.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 402; Arch. Pharm. [2] C, 129; N. Jahrb. Pharm. XII, 7. — (2) Vgl. R. H. Schomburgk's Abhandlung in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 197, aus Pharm. J. Trans. Einiges zur Bestätigung Gereichende theilte nach Angaben von Milleroux auch Boussingault mit (Compt. rend. XLVII, 973; J. pr. Chem. LXXVII, 128). — (3) J. pharm. [3] XXXV, 189; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 35; im Ausz. Rép. chim. appliquée I, 213.

Blätter von Vinca minor.

H. Lucas (1) hat seine Versuche beschrieben, den in den Blättern von *Vinca minor* enthaltenen Bitterstoff darzustellen, welchen er als eine gelbliche amorphe, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, auch in verdünnten Säuren sich lösende und dieselben vielleicht neutralisirende Substanz erhalten zu haben glaubt.

Blätter von Erythroxylon Coca.

Eine Abhandlung von Mantegazza (2) über die Cocablätter hat mehr die Wirkungen derselben auf den Organismus als den chemischen Bestand derselben zum Gegenstand.

Tabaksblätter.

In lufttrockenem türkischem Tabak, wie solcher im Handel vorkommt, fand S. J. Kappel (3) 12,5 pC. Feuchtigkeit und in dem bei 110° getrockneten Tabak 21,48 pC. Asche von der Zusammensetzung :

SiO_3	CO_2	Cl	SO_3	PO_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
19,01	22,06	0,60	5,04	3,01	1,04	1,02	0,06	40,41	4,04	0,30	0,80	97,39.

Eine von L. Stark ausgeführte Untersuchung einiger Cigarrensorten auf ihre Verbrennungsproducte und ihren Wassergehalt veröffentlichte A. Vogel d. j. (4).

Blüthen von Arnica montana.

Als *Arnicin*, mit welchem Namen man bisher eine in den Blüthen von *Arnica montana* angeblich enthaltene organische Base bezeichnete (5), benennt Pavesi (6) eine Substanz, die er nach Art der Santoninbereitung, durch Ausziehen der Arnicablüthen mit Kalk und Alkohol u. s. w., darstellt und als ein dunkelgelbes zähes Harz von bitterem scharfem und ekelhaftem Geschmacke beschreibt, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien und aus den alkalischen Lösungen durch Säuren wieder fällbar sei.

(1) Arch. Pharm. [2] XCVII, 147. — (2) Sulle virtù igieniche e medicinali della coca, Milano 1859 (aus d. Annali Universali di Medicina, fascicolo di Marzo 1859). — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 85. — (4) Aus N. Repert. Pharm. VIII, Heft 4 u. 5 in Dingl. pol. J. CLII, 398; Chem. Centr. 1859, 535. Vgl. Jahresber. f. 1858, 661. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 475. — (6) Aus d. Journ. de Méd. de Bruxelles, Juillet 1859, 61 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 290.

Blüthen von Humulus lupulus.

J. R. Wagner (1) hat über einige Bestandtheile des Hopfens Mittheilungen gemacht, namentlich über die darin enthaltene Gerbsäure. Er erörtert, in was sich diese (eisengrünende) Gerbsäure von der Galläpfelgerbsäure unterscheidet und welche Uebereinstimmungen sie mit der Moringerbsäure zeigt; er läfst es dahin gestellt, ob beide Gerbsäuren identisch seien; bei Bestimmung des Gerbsäuregehaltes verschiedener Hopfenarten durch Titriren der Decocte mittelst Leimlösung, die ihrerseits auf Moringerbsäure gestellt war, fand er denselben = 3,2 bis 5,7 pC. Er findet weiter in dem Hopfen einen gelbgefärbten und gelbfärbenden Körper, welcher sich gegen Reagentien wie Quercitrin verhält und sich ebenso wie dieses zu Quercetin und Glucose spaltet.

Blüthen von Magnolia fuscata.

Göppert (2) hat den starken, dem des Essigäthers höchst ähnlichen Geruch der Blüthen von *Magnolia fuscata* Andrews besprochen und zu Versuchen darüber, ob diese Aetherart wirklich die Ursache des Geruches dieser Blüthen sei, aufgefordert.

Blüthen der Brayera anthelminthica.

Das unter dem Namen *Kusso* bekannte Bandwurmmittel, die mit den Blüthenstielen und Bruchstücken der Blätter gemengten Blüthen von Brayera anthelminthica, haben Pavesi und Bedall untersucht. — Pavesi (3)

(1) Aus d. Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg X, 1 in Dingl. pol. J. CLIV, 65; N. Jahrb. Pharm. XII, 364; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 262; Chem. Centr. 1859, 892. Eine Zusammenstellung der Resultate mehrerer neuerer Arbeiten über den Hopfen hat E. Kopp im Rép. chim. appliquée II, 21 gegeben. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 127. — (3) Aus d. Giornale di Pharm. di Torino durch das Journ. de Pharm. d'Anvers, Oct. 1858 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 192, wo Wittstein eine Zusammenstellung der über die chemische Natur des Kusso ausgeführten Untersuchungen giebt und die Vermuthung ausspricht, Pavesi's Kussin möge mit dem von ihm bei seiner früheren Untersuchung des Kusso's (vgl. Anmerk. (1) S. 587) gefundenen „bitterkratzenden Harze" im Wesentlichen identisch sein. A. Vée (Rép. chim. appliquée I, 173) hat angegeben, dafs er auch den

Blüthen der Brayera anthelminthica.

stellte eine von ihm als *Kussin* oder *Tänin* bezeichnete und als den wirksamen Bestandtheil des Kusso's betrachtete Substanz in ähnlicher Weise wie das Santonin dar, durch wiederholtes mehrstündiges Digeriren des mit Kalkhydrat gemengten Kusso's mit Weingeist bei 60 bis 70° und Auskochen des Rückstandes mit Wasser, Vereinigen der filtrirten Auszüge, Abdestilliren des Weingeistes und Versetzen des wässerigen Rückstandes mit schwach überschüssiger Essigsäure; das in harzigen Flocken ausgeschiedene Kussin wird nach dem Abwaschen mit Wasser in Weingeist gelöst, die Lösung mittelst Thierkohle entfärbt, und aus der durch Abdestilliren von Weingeist concentrirten Flüssigkeit das Kussin durch Wasser gefällt. Das Kussin, 3 pC. des angewendeten Kusso's betragend, ist ein sprödes Harz, gepulvert dunkelgelb, schmeckt schwach bitter, dem Kusso ähnlich, löst sich wenig in Wasser, leicht in starkem Weingeist, löst sich in ätzenden und kohlens. Alkalien, nicht in Säuren, schmilzt bei 100° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Nach Pavesi ist das Kussin in dem Pollen der Blüthen enthalten. — Bedall (1) fand in den Blüthenstielen weifses bitterkratzendes Harz, braunes geschmackloses indifferentes Harz, eisengrünenden Gerbstoff, Zucker, Stärkmehl, Gummi, Wachs und Chlorophyll, Oxalsäure und zweifelhaft Milchsäure; in den Blüthen weifses bitterkratzendes Harz, braunes geschmackloses indifferentes Harz, eisengrünenden Gerbstoff, Zucker, Stärkmehl, Gummi, Wachs und Chlorophyll, Oxalsäure, Ammoniak, eigenthümliches ätherisches stearoptenartiges Oel, Valeriansäure, Essigsäure, und unter den mineralischen Bestandtheilen auch Borsäure. Eine Vergleichung der verschie-

von Pavesi als Kussin bezeichneten Körper in ähnlicher Weise dargestellt hatte. — (1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 481; im Ausz. N. Jahrb. Pharm. XII, 372; die Resultate Chem. Centr. 1860, 302.

denen über den Kusso veröffentlichten Untersuchungen mit den seinigen läfst ihn aussprechen : dafs seine Analyse mit der früheren Wittstein's (1), mit Ausnahme des eisenbläuenden Gerbstoffes, welchen Letzterer angab, im Wesentlichen übereinstimme, und beide Analysen sich somit bestätigen; ob die *Hagensäure* von Viale und Latini (2) existire oder nicht, müsse bis zur Ertheilung genauerer Aufschlüsse Seitens dieser Chemiker dahin gestellt bleiben, während der von Denselben angegebene Gehalt an Ammoniak sich bestätigt gefunden habe; das Koseïn von Saint-Martin (3) lasse sich nach der von Diesem nur ganz kurz angegebenen Methode nicht darstellen, sei aber wahrscheinlich mit Pavesi's Kussin identisch; und letzteres endlich sei mit aller Sicherheit, was Wittstein und Bedall bitterkratzendes Harz nennen, und dieser Bestandtheil sei wohl als der wirksame im Kusso zu betrachten. Blüthen der Brayera anthelminthica.

Campani (4) untersuchte die Luft, welche in den Hülsen von *Colutea arborescens* L. eingeschlossen ist. Er fand im Mittel vieler Analysen in der Luft der Hülsen, welche bei Tage gepflückt waren, 18,50 Volumprocente Sauerstoff, 76,25 Stickstoff, 6,25 Kohlensäure; in der Luft der Hülsen, die nach heiterer Nacht bei Sonnenaufgang Hülsen von Colutea arborescens.

(1) Wittstein hatte 1840 (Repert. Pharm. [2] XXI, 24 u. 95) als Bestandtheile der Blüthen angegeben : fettes Oel nebst Chlorophyll, Wachs, bitterkratzendes Harz, geschmackloses Harz, Zucker, Gummi, eisengrünenden Gerbstoff, eisenbläuenden Gerbstoff, Pflanzenfaser und Mineralstoffe. — (2) Jahresber. f. 1852, 678. — (3) Saint-Martin (Bullet. de Thérap. XXIV, 285) hatte angegeben, durch Ausziehen des Kusso mit Alkohol, Behandeln des weingeistigen Extractes mit Wasser, Wiederauflösen des ungelöst Gebliebenen in Alkohol und Abdampfen einen eigenthümlichen, als *Kosein* bezeichneten Körper erhalten zu haben, welcher weifse seideartige Nadeln bilde, zusammenziehend schmecke, sich in Alkohol, in Aether und auch in Säuren löse, in der Hitze schmelze und sich unter Entwicklung alkalischer übelriechender Dämpfe zersetze. — (4) Cimento VIII, 104. Vgl. Jahresber. f. 1855, 727.

gepflückt waren, 16,97 Sauerstoff, 76,76 Stickstoff, 6,27 Kohlensäure.

Früchte verschiedener Fragaria-Arten.

Buignet (1) hat die Zusammensetzung der Erdbeeren untersucht und namentlich verschiedene Arten derselben vergleichend analysirt. Er bestimmte den Gehalt an Wasser, an freier Säure, an Zuckerarten, an Fett, an löslichen und an unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen, an Pektin, an stickstofffreiem unlöslichem Parenchym und an Mineralbestandtheilen; bezüglich der Methoden und der Resultate müssen wir auf die Abhandlung verweisen und bemerken nur, dafs nach Buignet die freie Säure der Erdbeeren Aepfelsäure ist; ferner, dafs er den Zuckergehalt derselben nach wechselnden Verhältnissen aus Rohrzucker, Traubenzucker und linksdrehendem Zucker bestehend fand, und dafs nach ihm der Rohrzucker sich in anderen Zellen vorfindet als die Aepfelsäure, und der erstere, welcher die ursprünglich in den Erdbeeren sich bildende Zuckerart zu sein scheint, bei der durch Endosmose bewirkten Mischung der Flüssigkeiten theilweise zu umgewandeltem Zucker wird.

Beeren von Sambucus nigra.

In dem Safte der Hollunderbeeren fand J. B. Enz (2) ätherisches Oel, Eiweifs, wachsartige Materie, Harz, Essigsäure, Valeriansäure, eisengrünende Gerbsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure verbunden mit Kali und Kalk, dann Bitterstoff, rothen Farbstoff, gährungsfähigen Zucker, Gummi.

Beeren von Sambucus Ebulus.

Enz (3) gab ferner eine chemische Untersuchung der (im September gesammelten) Beeren des *Sambucus Ebulus*. Er fand in 1000 Th. reifer Attichbeeren : ins Destillat übergehend ätherisches stearoptenartiges Oel, Valeriansäure, Essigsäure; in den ätherischen Auszug übergehend

(1) J. pharm. [3] XXXVI, 81, 170; im Ausz. Compt. rend. XLIX, 276; J. chim. méd. [4] V, 578; Rép. chim. appliquée I, 449. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 311. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 509.

56 Th., nämlich eisengrünende Gerbsäure, Aepfelsäure, fettes Oel, Chlorophyll, wachsartige Materie, scharfe Materie, Kalk- und Kalisalze, Bitterstoff, Spuren von Farbstoff und Zucker; in den weingeistigen Auszug übergehend 117 Th., nämlich gährungsfähigen Zucker, eisengrünende Gerbsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Bitterstoff, Kali- und Kalksalze, rothen Farbstoff; in den wässerigen Auszug übergehend (mit Einschluſs des Saftes) 31 Th., nämlich Eiweiſs, Gummi, Schleim, Weinsäure, Aepfelsäure, Gallussäure, Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure verbunden mit Kalk, Kali und Magnesia; in den Salzsäure-Auszug übergehend 7 Th. in Gummisubstanzen umgewandelte Materie; 65 Th. Pflanzenfaser und 724 Th. Wasser. Weiter noch hebt er Folgendes hervor. Das fette Oel ist in verhältniſsmäſsig bedeutender Menge in den Samen der Attichbeeren enthalten, besitzt eine blaſsgelbe Farbe, läſst sich verseifen und trocknet nicht an der Luft. Der violette Farbstoff findet sich im aufgelösten Zustand in den Beeren überhaupt, aber vorherrschend ist derselbe innigst vereint mit der eisengrünenden Gerbsäure in den Hülsen der Beeren; er stimmt im Wesentlichen mit Marquart's Anthocyan (1) überein und scheint nur durch die flüchtigen Fettsäuren geröthet zu sein, woraus sich der rasche Uebergang der rothen Farbe in Blau an der Luft erkläre (dieser Farbstoff wird durch Alkalien gegrünt, durch Säuren, und zwar durch Schwefelsäure dauernd, geröthet). Die schweiſs- und harntreibenden Eigenschaften verdanken die Beeren den flüchtigen fetten Säuren und den pflanzens. und mineralischen Salzen; der widrige Geruch, den alle Theile des Attichs haben, rührt von dem ätherischen Oele und den flüchtigen Säuren, namentlich der Valeriansäure her.

Beeren von Sambucus Ebulus.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 658.

Samen von Helianthus annuus.

H. Ludwig und A. Kromayer (1) fanden in den entschälten Samen der Sonnenblume folgende Substanzen: eine eigenthümliche Säure aus der Gruppe der Rochleder'schen Gerbsäuren, welche sie als *Helianthsäure* benennen und für die sie die Formel HO, $C_{14}H_{8}O_{7}$ geben; ein fettes Oel, gegen 40 pC. der entschälten Kerne betragend; gährungsfähigen Zucker in geringer Menge; einen in Weingeist löslichen, durch Aether aus dieser Lösung syrupartig fällbaren Körper, welcher nicht direct gährungsfähig sei und das Kupferoxyd in alkalischer Lösung nicht reducire, aber beim Kochen für sich oder mit Säuren in einen das Kupferoxyd zu Oxydul reducirenden Stoff übergehe und vielleicht als eine Mittelstufe zwischen Inulin und Zucker zu betrachten sei; Legumin; einen in kaltem Wasser und Weingeist unlöslichen, vielleicht mit Inulin identischen Stoff, welcher durch Kochen mit verdünnter Säure zu einem das Kupferoxyd zu Oxydul reducirenden Körper umzuwandeln sei; Mulder's Substanz des hornartigen Pflanzenalbumins (einen der Cellulose ähnlichen Stoff, in concentrirter Schwefelsäure löslich und durch Wasser aus dieser Lösung fällbar); ein dem Cerebrin und der Oleophosphorsäure ähnliches Gemenge; und Cellulose. — Wie Ludwig und Kromayer später noch mittheilen (2), wird die Helianthsäure durch Kochen mit mäfsig verdünnter Salzsäure im Wasserstoffgasstrome zu gährungsfähigem Zucker und einem violetten sauren Farbstoff gespalten; der süfse Körper in den Sonnenblumensamen sei nicht krystallisirbar, reducire Kupferoxyd nur bei Anwendung gröfserer Mengen des letzteren in alkalischer Lösung, werde durch Hefe in Gährung versetzt; der in siedendem Weingeist lösliche und beim Abdestilliren des Weingeistes aus dem Auszuge sich gallertartig aus-

(1) Arch. Pharm. [2] XCIX, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 349. — (2) Arch. Pharm. [2] XCIX, 285.

scheidende stickstoffhaltige Körper sei eine von einer seifenartigen Substanz begleitete Verbindung von Helianthsäure mit einem Proteïnkörper; endlich gaben die lufttrockenen entschälten Samen 4,2 pC. Asche, wovon 3,8 in Wasser unlöslich, 0,4 in Wasser löslich.

Samen von Anacardium orientale.

Ueber den schwarzen Saft in der Schale der Nüsse von *Anacardium orientale*, namentlich darüber, dafs derselbe auf Gespinnstfasern eine nach dem Benetzen mit Kalkwasser dunkelschwarze unauslöschliche Schrift giebt, hat G. C. Kindt (1) Mittheilung gemacht.

Samen von Athamanta Oreoselinum. (Athamantin.)

Winckler und Schnedermann (2) hatten dem in dem Samen von *Athamanta Oreoselinum* enthaltenen *Athamantin*, welches bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas sich zu Valeriansäure und Oreoselon zersetzt, die Formel $C_{24}H_{15}O_7$ (= $C_{10}H_{10}O_4 + C_{14}H_5O_3$) beigelegt; Gerhardt (3) hatte diese Formel (und damit auch die des Oreoselons) verdoppelt. A. Geyger (4) versuchte zur Feststellung des Aequivalentgewichtes des Athamantins, Substitutionsproducte desselben darzustellen. Reines Athamantin (dasselbe war bis zur völligen Weifse aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und ergab eine dem Aequivalentverhältnifs $C_{24}H_{15}O_7$ nahe entsprechende Zusammensetzung) löst sich in kalt erhaltener rauchender Salpetersäure unter rothbrauner, dann grüner und zuletzt gelber Färbung; Wasser fällt aus dieser Lösung einen amorphen gelben pulverigen, nach dem Trocknen durch Wasser schwer benetzbaren, in Alkohol, Aether und Ammoniak leicht löslichen, auch in verdünnter Salpetersäure etwas löslichen Körper, dessen Zusammensetzung sich der Formel $C_{48}H_{27}(NO_4)_3O_{14}$ einigermafsen näherte; Geyger vermuthet, dafs bei der beschriebenen Operation mehrere

(1) Dingl. pol. J. CLIII, 393; Chem. Centr. 1859, 973. — (2) Ann. Ch. Pharm. LI, 315; Berzelius' Jahresber. XXV, 706. — (3) Traité de chim. org. IV, 269. — (4) Ann. Ch. Pharm. CX, 359; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 254; Chem. Centr. 1859, 621; Rép. chim. pure I, 520.

Nitrosubstitutionsproducte des Athamantins gemengt erhalten werden (das durch Wasser zuerst Ausgefällte ist stets dunkler gefärbt, als das später sich Ausscheidende). Durch wässeriges Brom wird das Athamantin zu einer gelben klebrigen oder harzigen Masse, die sich zur Analyse nicht eignet. Auf vorsichtigen Zusatz von verdünntem Chlorwasser zu der trüben Mischung von concentrirter weingeistiger Athamantinlösung und Wasser, bis sich ein schwacher Chlorgeruch zeigt, entsteht eine hellgelbe harzartige, nur schwierig im leeren Raum über Schwefelsäure zu trocknende Substanz, deren Zusammensetzung annähernd mit der Formel $C_{48}H_{29}ClO_{14}$ stimmte. In trockenem Chlorgas backt das Athamantin unter Gewichtszunahme zusammen, wird gelb, zuletzt dunkel und dickflüssig, und es wird dann Valeriansäure frei.

Samen von Aethusa Cynapium.

Als wesentliche Bestandtheile der reifen Samen von *Aethusa Cynapium* L. giebt G. F. Walz (1) an : eine organische Base, die wahrscheinlich Coniin sei, ein leicht zersetzbares ätherisches Oel (die alkalische Reaction des letzteren könne durch Waschen mit Wasser entfernt werden; beim Erhitzen mit Aetzkali entwickele das Oel kein Coniin), fettes Oel von mildem Geschmack, kratzendes, in Weingeist und Aether lösliches Harz (dasselbe sei auch in Aetzkalilauge löslich), dann ein in Aether unlösliches, in Weingeist und Alkalien lösliches Harz, welches wohl Ficinus' *Cynapin* (2) sei.

Maiskörner.

J. Stepf (3) hat eine Untersuchung des Mais veröffentlicht. Er stellt die Resultate früherer Analysen zusammen und giebt als Resultate seiner eigenen Versuche im Wesentlichen Folgendes an. Gorham's (4) Angabe, dafs sich in ähnlicher Weise, wie der Kleber aus Waizen-

(1) N. Jahrb. Pharm. XI, 351. — (2) Kastner's Archiv XI, 144. — (3) J. pr. Chem. LXXVI, 88; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 626; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 417. — (4) Journ. of Science XI, 206; Berzelius' Jahresber. II, 124.

mehl, aus dem Maismehl ein als *Zeïn* bezeichneter kleberartiger Körper darstellen lasse, fand er nicht bestätigt; wohl aber ging ein die Eigenschaften des s. g. Zeïns zeigender und defshalb auch von Stepf so bezeichneter Körper in den weingeistigen Auszug des Maismehles über und liefs sich aus dem Abdampfrückstand dieses Auszuges durch Entfernen des Fettes mittelst Aether und des Zuckers mittelst Wasser isoliren. Das so dargestellte Zeïn ist getrocknet ein weifser fester Körper, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in kochendem Weingeist (durch öfter wiederholtes Eindampfen der Lösung wird es theilweise unlöslich); es löst sich in geringer Menge in Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt; es wird durch Salpetersäure gelb gefärbt, durch Schwefelsäure geschwärzt; es ergab 15,6 pC. Stickstoff; Stepf vermuthet, das s. g. Zeïn sei ein Gemenge von Pflanzenleim und Pflanzencaseïn. In lufttrockenem Maismehl fand Stepf 10,6 pC. Wasser, 6,7 in Alkohol lösliche stickstoffhaltige Substanz, 3,8 Fett, 3,05 Gummi, 3,71 Zucker, 0,62 Albumin, und (aus der Differenz bestimmt und inclus. Verlust) 71,52 Stärkmehl und in das Mehl mit übergegangene Cellulose. Das lufttrockene Maismehl gab 0,6 bis 0,62 pC. Asche, und diese 44,97 pC. Phosphorsäure, 6,32 Kalk, 14,9 Magnesia, 28,8 Kali, 3,5 Natron und (aus der Differenz bestimmt, inclus. Verlust) 1,51 Eisen und Schwefelsäure. Maiskörner.

A. Mitscherlich (1) hat in einer Monographie über den Cacao und die Chocolade bezüglich des chemischen Bestandes des ersteren Folgendes mitgetheilt. Er fand in Guayaquil-Bohnen 45 bis 49 pC. Cacaofett, 14 bis 18 Stärkmehl, 0,34 Stärkezucker, 0,26 Rohrzucker, 5,8 Cellulose, 3,5 bis 5 Pigment, 13 bis 18 Proteïnverbindungen, 1,2 bis 1,5 Theobromin, 3,5 Asche, 5,6 bis 6,3 Wasser; Caracas-Bohnen ergaben 46 bis 49 pC. Cacaofett Cacaobohnen.

(1) Der Cacao und die Chocolade; Berlin 1859.

Cacaobohnen. und 13,5 bis 17 Stärkmehl. — Durch Umkrystallisiren der Cacaobutter aus Aether wurden warzenförmige Krystalle erhalten; nach dem Schmelzen dieses als Cacaostearin bezeichneten Fettes begann bei 25° Krystallbildung, aber nach noch weiterem Abkühlen bis zu 23°,5 trat bei reichlicherer Krystallbildung Temperaturerhöhung auf 31° ein; durch Verseifen des Cacaostearins wurde eine bei 65° schmelzende fette Säure und Oelsäure erhalten. Aufser dem Cacaostearin ist in der Cacaobutter noch ein Fett enthalten, dessen Schmelzpunkt etwas niedriger als der der Cacaobutter ist und welches beim Verseifen gleichfalls eine feste und eine flüssige fette Säure giebt. — Den manchmal bestrittenen Stärkmehlgehalt der Cacaobohnen wiefs Mitscherlich mit Bestimmtheit nach. — Das Pigment der Cacaobohnen ist in den frischen Bohnen noch nicht enthalten und bildet sich erst später in ihnen; vollständig wird es durch Behandlung der fein zerkleinerten Bohnen mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, zugleich mit etwas Albumin, welches durch wiederholten Zusatz von Alkohol zu der Flüssigkeit und Verdampfen der Essigsäure abgeschieden werden kann. In den Bohnen, namentlich in den s. g. gerotteten, ist das Pigment mit Albumin verbunden enthalten; eine solche Verbindung erhält man durch wiederholtes Ausziehen der Bohnen mit verdünnter Natronlauge und Fällen des Filtrats mit Salzsäure als voluminösen braunen Niederschlag. Der neutral reagirende concentrirte wässerige Auszug der Bahia-Bohnen ist violett, wird durch Alkalien dunkler mit einem Stich in's Grünliche, durch Säuren roth gefärbt, giebt mit etwas Alaun enthaltender Leimlösung, auch mit Albuminlösung einen reichlichen, wenig gefärbten Niederschlag, mit Eisenoxydsalzen schwarze, mit den meisten anderen Metallsalzen gefärbte Fällung, wobei auch die überstehende Flüssigkeit gefärbt bleibt; vollständig wird das Pigment nur durch essigs. Bleioxyd ausgefällt, und durch Zersetzung dieses Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff

und Eindampfen des Filtrates läfst sich das, übrigens bei Zutritt der Luft leicht zersetzbare, Pigment isoliren; dasselbe ist stickstofffrei. — Eine reichliche Ausbeute an Theobromin (1,5 pC. aus den Cotyledonen der Guayaquil-Bohne, 1 pC. aus den Schalen) erhält man nach Mitscherlich auf die Art, dafs man 1,2 Kilogrm. käufliche (durch Auspressen) entölte Cacaomasse mit 3 Kilogrm. Wasser und 100 Grm. Schwefelsäurehydrat (1) bis zur völligen Umwandlung der Stärke in Zucker kocht, zu der dünnflüssig gewordenen noch kochenden Flüssigkeit vorsichtig in Wasser suspendirtes kohlens. Bleioxyd setzt so lange noch Aufbrausen erfolgt, in dem noch schwach sauer reagirenden Filtrat durch Zusatz von Hefe Gährung einleitet, dann die Flüssigkeit nochmals aufkocht, die Säure vollständig neutralisirt, die durch Filtriren und Auswaschen mit heifsem Wasser erhaltene Flüssigkeit concentrirt, die sich abscheidenden theils weifsen, theils braunen Massen von der Flüssigkeit trennt und diese weiter eindampft (war der Zucker nicht vollständig vergohren, so scheidet sich das unreine Theobromin aus der dicklich werdenden Flüssigkeit nur langsam aus), diese Massen in heifser Salpetersäure löst (der beigemengte Farbstoff wird hierbei oxydirt), die abgegossene oder durch Asbest filtrirte Flüssigkeit mittelst Ammoniak fällt, die (von oxydirtem Farbstoff) schwarz gefärbte Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Theobromin trennt, und letzteres durch Lösen in heifser Salpetersäure, Krystallisirenlassen des salpeters. Salzes, Ausscheiden aus dem letzteren mittelst Ammoniak und Wiederholen dieser Operationen reinigt. 1 Th. Theobromin löst sich in 55 Th. Wasser von 100°, in 660 von 20° und in 1600 von 0°, in 47 Th. kochendem und in 1460 kaltem Alkohol, in 600 Th. kochendem und in 17000 kaltem Aether. Cacaobohnen.

(1) Bei Verarbeitung des gröfstentheils aus den Schalen bestehenden s. g. Cacaostaubes ist weniger Schwefelsäure nöthig.

Nähere Bestandtheile des Thierkörpers. S. g. Proteïnsubstanzen.

O. Maschke (1) hat, mit Bezug auf ein von Hartig empfohlenes Verfahren, bei mikroscopischen Untersuchungen die körnigen Gebilde der Pflanzenzelle und namentlich den Zellkern mit Pigmenten zu färben, eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, welchen physiologisch wichtigen Substanzen die farbeanziehende Kraft innewohnt. Er findet, dafs alle s. g. Proteïnsubstanzen (Thier- wie Pflanzen-Caseïn, Albumin, Fibrin, Horn- und Leimsubstanz) sich mit Pigmenten (Carmin- und Indiglösung) deutlich färben, was auch unter dem Mikroscop leicht erkennbar ist. Cellulose, Amylum, Zucker und Pflanzenschleim, überhaupt die stickstofffreien Körper der Cellulosegruppe, färben sich dagegen nicht. Maschke empfiehlt sonach eine solche Pigmentlösung als sicheres mikroscopisches Unterscheidungsmittel der genannten Körper.

Erlenmeyer und A. Schöffer (2) haben die aus Proteïnkörpern (elastischem Gewebe, Hühnereiweifs, Käsestoff, Blut- und Fleischfaserstoff, leimgebendem Gewebe und Horn) durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Producte mit besonderer Rücksicht auf die Menge der letzteren untersucht. Sie behandelten 1 Th. der genannten trockenen Substanzen mit 5 Th. (bei Horn mit 10 Th.) eines Gemisches von 1 Th. Schwefelsäurehydrat und $1^1/_2$ Th. Wasser. Dieselben waren bei 3stündigem Kochen eben so vollständig zersetzt, als wenn das Kochen 48 bis 50 Stunden dauerte. Nackenband lieferte neben $^1/_4$ pC. Tyrosin 36 bis 45 pC. Leucin; Blutfibrin gab 2 pC. reines Tyrosin (beim Abdampfen der neutralen Flüssigkeit auf ungefähr 1,08 bis 1,10 spec. Gew.), dann 14 pC. Leucin; Fleischfibrin lieferte nicht ganz 1 pC.

(1) J. pr. Chem. LXXVI, 37; im Ausz. Rép. chim. pure I, 315. — (2) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1859, 315; im Ausz. Verhandl. d. naturhist.-med. Ver. zu Heidelberg II, 9; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CVII, 5.

Tyrosin und etwa 18 pC. Leucin; Hühnereiweifs 1 pC. Tyrosin und etwa 10 pC. Leucin; Horn 3,6 pC. Tyrosin und etwa 10 pC. Leucin. Aus Fibrin, Albumin und Caseïn wurde auch der von Bopp (1) beobachtete Körper in geringer Menge erhalten; er ist ein Gemenge mehrerer Substanzen, von welchen eine schwefelhaltig ist. — Reines Tyrosin giebt in wässeriger Lösung mit salpeters. Quecksilberoxyd sehr bald eine rothe Färbung und besonders beim Kochen einen rothen krystallinischen Niederschlag; salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt erst nach längerem Kochen eine sehr schwache rothe Färbung. S. g. Proteïnsubstanzen.

A. Froehde (2) hat, wie wir hier anführen wollen, die Oxydationsproducte des Legumins untersucht. Das hierzu verwendete Legumin wurde aus Linsenmehl durch Behandlung mit lauwarmem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und Fällen des Filtrates mit Essigsäure dargestellt. Der Niederschlag wurde mit heifsem Wasser, mit Alkohol und Aether behandelt, dann nochmals gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das Product betrug $^1/_5$ des Linsenmehls. Froehde beobachtete, dafs die klare Auflösung des Legumins in verdünntem Ammoniak bei längerem Einleiten von Kohlensäure Flocken von Legumin absetzte, welche sich aber beim Filtriren der Flüssigkeit wieder lösten. Durch Destillation des Legumins mit saurem chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure wurde eine saure Flüssigkeit erhalten, welche nach Blausäure und Bittermandelöl roch, auch ziemlich viel Blausäure neben wenig Ameisensäure enthielt, aber weder mit Kali noch mit salpeters. Silberoxyd die Reaction auf Aldehyde gab. Bei der Rectification über Quecksilberoxyd zeigte der zuerst übergehende Theil den aromatischen ätherartigen Geruch in

(1) Jahresber. f. 1849, 497. — (2) J. pr. Chem. LXXVII, 290; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVI, 306; Rép. chim. pure II, 43.

höherem Grade als die ursprüngliche Flüssigkeit; in dem zweiten, von einer dünnen Oelschicht überlagerten Theil wurde die Anwesenheit von Benzoësäure, Valeriansäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Capronsäure und mit Wahrscheinlichkeit auch Caprylsäure nachgewiesen. Die Menge der gebildeten Benzoësäure berechnet Froehde auf annähernd 4 pr. Mille des Legumins (1).

Fibroïn: Spongin; Chitin; Schleim.

G. Städeler (2) hat das Verhalten von Fibroïn, Spongin, Chitin und thierischem Schleim zu Schwefelsäure untersucht, mit Rücksicht darauf, daſs bis jetzt die Zersetzungsproducte der Proteïnkörper und der sich ihnen anschlieſsenden Materien durch Schwefelsäure am besten gekannt sind. So liefert das elastische Gewebe nur Leucin, die leimgebenden Gewebe Leucin und Glycocoll, die Proteïnstoffe Leucin neben wenig Tyrosin, das Horngewebe neben Leucin ziemlich constant 4 pC. Tyrosin. — Gelbe Rohseide liefert durch Behandlung mit kalter 5procentiger Natronlauge, Abpressen nach 18 Stunden und Auswaschen 42 bis 50 pC. fast aschenfreies farbloses Fibroïn (3), wel-

(1) Froehde (J. pr. Chem. LXXVII, 301) vermuthet, das von Guckelberger bei Oxydation von Albuminkörpern mit Manganhyperoxyd erhaltene vermeintliche Aldehyd der Propionsäure, $C_6H_6O_2$, sei Acetal, $C_{12}H_{12}O_4$. Ersteres siedet aber zwischen 55 und 60° und hat die Dampfdichte 2,11; letzteres hat den Siedepunkt 104° und die Dampfdichte 4,24. Städeler's Vermuthung, jene als ein Aldehyd betrachtete Substanz sei Aceton, vgl. S. 348 dieses Jahresberichtes. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 12; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 169; Chem. Centr. 1859, 705; J. pharm. [3] XXXVI, 229; Rép. chim. pure I, 569. — (3) A. Vogel d. j. (aus N. Repert. Pharm. VIII, 1 in Chem. Centr. 1859, 527) giebt an, das Seidefibroïn habe eine der Formel $C_{48}H_{38}N_8O_{17}$ entsprechende Zusammensetzung und aus der salpetersauren Lösung desselben werde durch Ammoniak ein gelber Körper von der Formel $C_{48}H_{38}N_6O_9$ gefällt. Schloſsberger (Ann. Ch. Pharm. CX, 245; N. Jahrb. Pharm. XII, 5; J. pr. Chem. LXXVIII, 126; Chem. Centr. 1859, 572) zeigte, daſs das Fibroïn der Spinnenfäden gegen Kupferoxyd- und Nickeloxydul-Ammoniak sich ganz wie die Hauptsubstanz der Seidefäden verhalte, daſs es sich nämlich darin sehr rasch auflöse; er schlägt vor, für die chemisch verschiedene Substanz des Badeschwam-

ches unter dem Mikroscop noch die Form der entschälten Seide zeigt, aber leicht zerreiblich ist. Es ist ein wenig in verdünnten Alkalien und in kochender Essigsäure löslich. Bei 8- bis 10stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Uebersättigen mit Kalkmilch, Neutralisiren des Filtrats mit Schwefelsäure und Verdampfen liefert es 5 pC. Tyrosin (das von beigemengtem Gyps durch Behandlung mit Ammoniak und kohlens. Ammoniak leicht zu trennen ist) und dann eine reichliche Menge Leucin, wonach das Fibroïn in dieser Beziehung dem Horngewebe und dem Schleim am nächsten steht. Städeler hält den von Mulder als Eiweiſs bezeichneten Bestandtheil der Seide für Schleimstoff, in Verbindung mit wenig Alkali; derselbe bedinge die Elasticität und Zähigkeit der Seide und scheide sich, wie das Fibroïn, aus seiner Auflösung in concentrirten Säuren oder Alkalien beim Neutralisiren in Fadenform ab. — Thierischer Schleim (1) schlieſst sich in seinem Verhalten gegen Schwefelsäure dem Horngewebe an; er liefert etwa eben so viel Tyrosin als dieses. —

Fibroïn; Spongin; Chitin; Schleim.

mes (Jahresber. f. 1858, 544) die Bezeichnung Fibroïn beizubehalten und die Materie der Gespinnste der Arthropoden *Sericin* zu nennen. — (1) Man erhält den Schleim nach Städeler leicht in zureichender Menge, wenn man Speicheldrüsen mit Glaspulver zerreibt, einigemal (zur Entfernung von Eiweiſs) mit kaltem Wasser auszieht, und dann die Extraction mit kaltem Wasser fortsetzt. Die erhaltene fadenziehende, bei hinreichender Verdünnung filtrirbare Schleimlösung wird durch tropfenweise zugefügte Essigsäure, durch Entziehung von Alkali, immer zäher und dann scheidet sich der Schleimstoff in dicken, von der Flüssigkeit leicht zu trennenden Flocken ab, welche mit Weingeist und Aether von Fett zu befreien sind. Dieser Schleimstoff ist, wie das Blutfibrin, elastisch und meist fadenförmig. Auch das Hühnereiweiſs verdankt seine Zähigkeit einer bedeutenden Beimengung von Schleim; versetzt man es, unter starkem Umrühren, mit etwas Essigsäure, so erfolgt die fadenförmige Schleimausscheidung und das Eiweiſs wird dünnflüssig und filtrirbar. Die verschiedene Consistenz des thierischen Schleims von verschiedener Abstammung ist, nach Städeler's Ansicht, von der Menge des damit verbundenen Alkali's abhängig.

Fibroïn; Spongin; Chitin; Schleim.

Das Gewebe des Badeschwammes besteht aus einem Maschennetz, dessen runde solide Fäden etwa $^1/_{40}$mm Dicke haben. An den jüngeren Theilen des Schwammes sind diese Fäden mit einer flockigen verfilzten Materie überzogen, welche nicht in salzsäurehaltigem Wasser, aber leicht in 5 procentiger Natronlauge löslich ist. Die fadenförmige, bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge zurückbleibende Gewebesubstanz nennt Städeler *Spongin*. Läfst man die mit verdünnter Salzsäure, aber nicht mit Natron ausgezogene Schwammsubstanz 20 bis 30 Stunden mit Kupferoxyd-Ammoniak in Berührung, so schrumpft das Gewebe stark zusammen und wird zerreiblich; die Fäden erscheinen unter dem Mikroscop stark angegriffen und zeigen alle eine centrale Kernschicht (Markkanal), neben vielen belemnitenförmigen Kieselnadeln, welche stets von einem Kanal durchzogen und häufig an einem Ende eiförmig verdickt sind. Diefs widerspricht der Angabe von Schlofsberger (1), dafs sich der Badeschwamm mit Kupferoxyd-Ammoniak gar nicht verändere. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Spongin nur Leucin und Glycocoll, kein Tyrosin, wonach es also verschieden ist von dem Fibroïn der Seide, aber dem leimgebenden Gewebe sich anschliefst. Beim Kochen mit Wasser liefert das Spongin keinen Leim; es ist in verdünnter Natronlauge erst beim Kochen leicht löslich; in kochender concentrirter Salzsäure und Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. löst es sich ohne Färbung auf. — Von *Chitin* (aus Krebspanzern dargestellt) werden bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur die zarten Membranen angegriffen; die festeren Panzer werden locker und weich und verwandeln sich nach dem Abpressen der Flüssigkeit und Auswaschen in eine breiförmige, fast kleisterähnliche Masse. Die saure Flüs-

(1) Jahresber. f. 1858, 544.

Fibroïn; Spongin; Chitin; Schleim.

sigkeit lieferte, mit Kalk übersättigt und dann mit Schwefelsäure neutralisirt, weder Tyrosin noch Leucin; sie enthielt neben Ammoniak amorphen Zucker, sofern sie aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul in reichlicher Menge abschied (1); der in Weingeist unlösliche Theil bestand aus Gyps und viel schwefels. Magnesia nebst wenig amorpher Materie. Der bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Chitin entstehende kleisterähnliche Rückstand wird von Jodwasser, wie das unveränderte Chitin, tief braunroth gefärbt und liefert bei fortgesetztem Kochen mit Schwefelsäure nochmals Zucker, während der ungelöste Theil stets Stickstoff enthält. Nach der Entfernung der Säure bildet derselbe mit Wasser eine trübe, erst nach langem Stehen sich klärende Suspension, welche bei freiwilligem Verdunsten zu einer zarten häutigen Membran eintrocknet, die sich gegen Jodwasser wie das ursprüngliche Chitin verhält. Die bei 110° getrocknete aschenfreie Substanz gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen Städeler die Formel $C_{18}H_{15}NO_{12}$ berechnet, welche nahe mit der von C. Schmidt (2) aufgestellten, $C_{17}H_{14}NO_{11}$, übereinstimmt. Städeler betrachtet das Chitin als ein Glucosid und stellt vorläufig die Ansicht auf, dafs es beim Kochen mit Säuren nach der Gleichung $C_{18}H_{15}NO_{12} + 4HO = C_{12}H_{12}O_{12} + C_6H_7NO_4$ in Zucker und Lactamid (oder statt des letzteren auch in Alanin oder Sarkosin) zerfallen könne. Als Zersetzungsproduct des Lactamids oder Alanins müfste dann Milchsäure auftreten, deren Vorhandensein noch nachzuweisen ist. Städeler erwähnt noch, dafs nach obiger Formel des Chitins die Bildung der Chitinpanzer, wenigstens bei den Crustaceen, eine einfache Erklärung zulasse, sofern er bei den Gliederthieren und namentlich bei den Krebsen wirkliches

(1) Vgl. auch die Angabe von Berthelot (Jahresber. f. 1858, 482) über Bildung von Zucker aus Chitin. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIV, 284.

Fibroïn; Spongin; Chitin; Schleim. Gummi (1) in den Säften nachgewiesen habe und ein Gehalt an Milchsäure in dem Magensaft der niederen Thiere nicht unwahrscheinlich sei. Durch Bildung von milchs. Ammoniak und Vereinigung desselben mit dem Gummi unter Austritt von Wasser könne das Chitin sich bilden. Bezüglich der Angabe von Peligot (2), dafs sich aus dem Chitin der Haut der Seidenwürmer mittelst Kupferoxyd-Ammoniak Cellulose ausziehen lasse, theilt Städeler mit, dafs nach seinen Versuchen Chitin aus den Flügeldecken von Maikäfern und aus den Panzern des Flufskrebses und der Garneele (Crango vulgaris) an dieses Lösungsmittel keine Spur Cellulose abgebe und dafs somit die von Peligot erhaltene Cellulose nicht aus dem Chitin, sondern aus beigemengten Blattresten abstamme.

Leucin; Tyrosin. J. Neukomm (3) hat Untersuchungen angestellt über das Vorkommen von Leucin, Tyrosin und anderen Umsetzungsproducten im menschlichen Körper bei Krankheiten. Wir verweisen bezüglich der Ergebnisse auf die Abhandlung.

R. Schmeifser (4) hat in einem Harn bei acuter gelber Leberatrophie Tyrosin nachgewiesen.

(1) Städeler fand das Gummi im Maikäfer und in der Seidenraupe, in beiden Fällen möglicherweise von der Nahrung abstammend; aber auch die Leber und die Kiemen des Flufskrebses enthalten es in ziemlich ansehnlicher Menge. Lösungen von Gummi und Dextrin werden durch einfach-essigs. Bleioxyd nicht gefällt; Bleiessig erzeugt nur in einer concentrirten Dextrinlösung, nicht in einer verdünnten, einen Niederschlag. Eine verdünnte Gummilösung wird dagegen durch Bleiessig reichlich gefällt und aus dem Niederschlag ist das Gummi durch Schwefelwasserstoff leicht abscheidbar. — (2) Jahresber. f. 1858, 574. Péligot's Abhandlung über die Haut des Seidenwurms findet sich auch ausführlich Ann. ch. phys. [3] LVIII, 83 und im Ausz. Zeitschr. Chem. Centr. 1860, 341. — (3) Aus dessen Dissertation, Zürich 1859, in Schmidt's Jahrb. der ges. Medicin CV, 4; ausführlich in Reichert u. Dubois-Reymond's Archiv f. Physiologie 1860, 1; vgl. auch daselbst, 46. — (4) Arch. Pharm. [2] C, 11.

Xanthin; Hypoxanthin u. a.

Städeler (1) hat die Untersuchung des Xanthins nochmals aufgenommen, in der Absicht, um durch eine Vergleichung der Eigenschaften eine Unterscheidung desselben zu ermöglichen von dem ihm so ähnlichen Hypoxanthin (Sarkin) (2), dann von dem von Strecker (3) durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf Nitroguanin erhaltenen Körper und endlich von dem xanthinähnlichen Stoff, welcher sich nach früheren Beobachtungen von Frerichs und Städeler im lebenden Organismus neben Leucin und Tyrosin in den verschiedensten Organen vorfindet und aus den vorher mit Bleizucker ausgefällten Auszügen durch Fällung mit Bleiessig abgeschieden werden kann. Als Material zur Untersuchung verwendete Städeler ein Fragment desselben von Langenbeck verwahrten Steins, aus welchem Liebig und Wöhler (4) das Xanthin darstellten. Städeler erhielt das Xanthin durch Auflösen des zerriebenen Steins in 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit, nochmaliges Lösen der beim Stehen über Nacht ausgeschiedenen und mit verdünntem Ammoniak gewaschenen Ammoniakverbindung in warmem Wasser und Fällen mit Essigsäure. Das durch Wiederholung dieses Verfahrens rein erhaltene Xanthin bildet gelblichweifse, leicht zerbrechliche Krusten, deren Analyse der Formel $C_{10}H_4N_4O_4$ entspricht. Beim Erhitzen im Glasrohr entwickelt das Xanthin den Geruch nach verbrennendem Haar, dann bildet sich ein gelbes Sublimat neben einer reichlichen Menge von Cyanammonium; als Rückstand bleibt viel Kohle von der Form des Xanthinstücks. In einem an beiden Enden offenen Glasrohr erhitzt entwickelt das Xanthin schon in gelinder Hitze dicke weifse

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 28; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 172; Chem. Centr. 1859, 772; J. pharm. [3] XXXVI, 313; Rép. chim. pure I, 605. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 545. — (3) Ebendas. 546. — (4) Ann. Ch. Pharm. XXVI, 340.

Xanthin; Hypoxanthin u. a.

Dämpfe, welche an den kälteren Stellen sich in dünner weifser Schichte, nicht wie Leucin in voluminösen Flocken, ablagern. 1 Th. Xanthin bedarf 1200 Th. siedendes und 14000 Th. kaltes Wasser zur Lösung. Beim Erkalten wird die Lösung milchig und läfst sich nicht klar filtriren; in der Sommerwärme fault dieselbe bald und riecht dann urinös. Die beim Erwärmen auf etwa 40° wieder klar werdende Lösung wird nicht durch Bleizucker gefällt; Bleiessig bewirkt Trübung und dann allmälige Abscheidung eines amorphen xanthinhaltigen Niederschlages. Auch salpeters. Silberoxyd und Quecksilberchlorid erzeugen nur geringe flockige Niederschläge. In Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht löst sich das Xanthin ohne alle Gasentwickelung auf; die Lösung scheidet beim Erkalten ein schweres sandiges Pulver ab, welches unter dem Mikroscop als kleine gewimperte Kugeln erscheint. Die verdünnte salpeters. Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd sogleich einen gelatinösen Niederschlag, der sich beim Erhitzen wieder löst. Salpeters. Quecksilberoxydul und -Oxyd verhalten sich ähnlich. In heifser concentrirter Salzsäure löst sich das Xanthin leicht auf; beim Erkalten setzt sich eine salzs. Verbindung in schweren Körnern ab, welche unter dem Mikroscop als Quadratoctaëder mit Abstumpfung der Seitenecken erscheinen. Eine ammoniakalische Lösung von Xanthin hinterläfst das letztere beim Verdunsten in ammoniakfreien weifsen, sich abblätternden Häuten. Da der von Strecker aus Nitroguanin erhaltene (von Städeler nun *Guanoxanthin* genannte) Körper, obwohl in vielen Eigenschaften dem Xanthin ähnlich, aber viel löslicher in Wasser ist als dieses letztere, so erklärt Städeler beide nicht für identische, sondern für nahe verwandte isomere Körper. Bezüglich des von Strecker (1) im menschlichen Harn beobachteten xanthinähnlichen Kör-

(1) Jahresber. f. 1858, 545.

pers hält es Städeler vorläufig für wahrscheinlicher, daſs er Sarkin sei. Xanthin; Hypoxanthin u. a.

L. W. Thudichum (1) beschreibt die Darstellung und die Eigenschaften einer xanthinähnlichen Substanz aus der menschlichen Leber.

J. Scherer (2) hat durch Untersuchung gröſserer Mengen von Pferdefleisch und Pancreasdrüse nachgewiesen, daſs sowohl im Muskelfleische als auch in der Pancreas Xanthin (Marcet's Xanthicoxyd) vorhanden ist, und zwar in dem Muskelfleisch neben Hypoxanthin (identisch mit Sarkin), in der Pancreas neben Guanin. Das zur Abscheidung dieser Körper befolgte Verfahren war das nachstehende : Möglichst fettfreies Muskelfleisch eines gesunden Pferdes (72 baier. Pfunde = 40,32 Kilogrm.) wurde im zerhackten Zustande 24 Stunden mit kaltem destillirtem Wasser macerirt, ausgepreſst, der Preſsrückstand in kleinen Quantitäten in siedendes Wasser eingetragen und nach einigen Minuten mit einem Seiher wieder herausgenommen, um einestheils die Auflösung gröſserer Mengen von Leim zu verhüten, anderntheils schwerer lösliche organische Stoffe, wie Hypoxanthin, vollständiger zu extrahiren. Die so erhaltenen Auszüge wurden, und zwar der kalte Auszug nach vorherigem Aufkochen und Entfernung des Coagulums, mit Barytwasser so lange versetzt, als noch Fällung eintrat, sodann aufgekocht, warm filtrirt und in gelinder Wärme verdampft. Die nach achttägigem Stehen von den angeschossenen Kreatinkrystallen abgegossene Mutterlauge lieferte nach weiterem Verdunsten im Wasserbade und Stehen an einem kühlen Ort neben wenig Kreatin eine amorphe, aus Hypoxanthin und Xanthin bestehende Masse, welche durch Schlämmen von den schwereren

(1) Aus der Med. Times and Gaz. 1858, 570 in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CII, 273. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 124; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CV, 274; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 304; Rép. chim. pure II, 146.

Xanthin; Hypoxanthin u. a. Kreatinkrystallen trennbar war. An krystallisirtem Kreatin wurden so aus obiger Menge Pferdefleisch 17,85 Grm. (0,0388 pC.) erhalten. Die Mutterlauge von den Kreatinkrystallen und die Waschwasser des feinpulverigen (aus Hypoxanthin und Xanthin bestehenden) Absatzes wurden mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem essigs. Kupferoxyd versetzt, auf $^{2}/_{3}$ eingedampft und dann der hierbei entstehende reichliche Niederschlag, nach dem völligen Auswaschen mit kochendem Wasser, in viel Wasser und Salzsäure gelöst und die noch warme Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der heifs filtrirten Lösung schieden sich beim Verdampfen bräunliche krystallinische, in Salzsäure schwer lösliche Krusten ab; die zum Syrup verdunstete Mutterlauge erstarrte beim Erkalten zu einem Brei nadelförmiger brauner Krystalle, welche letztere auch beim Behandeln des vom Kreatin abgeschlämmten Gemenges von Hypoxanthin und Xanthin mit Salzsäure sich bildeten. Die mit Wasser zu einem amorphen Pulver zerfallende nadelförmige salzs. Verbindung lieferte durch Auflösen in warmer Salzsäure (wobei Xanthin als schwerer löslich zurückbleibt), wiederholtes Entfärben mit Thierkohle und Verdampfen zur Krystallisation endlich farblose glänzende, zum Theil $^{1}/_{2}$ Zoll lange Prismen von salzs. Hypoxanthin, $C_{10}H_4N_4O_2$, HCl + 2HO. Mit Wasser zerfällt dasselbe zu einem weifsen Brei, der in Wasser nur unvollständig, aber leicht in Salzsäure löslich ist. Aus dieser Lösung krystallisirt die Verbindung wieder unverändert heraus. Ammoniak fällt aus derselben weifses, feinpulveriges, im Ueberschufs des Ammoniaks lösliches und beim Verdunsten dieser Lösung sich krystallinisch-blätterig ausscheidendes Hypoxanthin, dessen erneute Analyse der Formel $C_{10}H_4N_4O_2$ entsprechende Zahlen gab (1). Das salzs. Hypoxanthin verliert (unter Hinterlassung von 71,4

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 571.

pC. Rückstand) bei wiederholtem Verdampfen mit Wasser fast alle Salzsäure; die letzten Antheile von Salzsäure werden durch Verdampfen mit Ammoniak und Waschen mit kaltem Wasser und Weingeist entzogen. Das so dargestellte reine Hypoxanthin bildet ein blendend weifses, in kaltem Wasser fast ganz unlösliches, in 83 bis 134 Th. siedendem Wasser lösliches Pulver. Aus der heifs gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten der gröfste Theil als krystallinische Aggregate aus, deren einzelne mikroscopische Krystalle spitze Rhomboëder zu sein scheinen; die Löslichkeit des Hypoxanthins in Wasser wird sehr gesteigert, wenn auch nur Spuren von Salzsäure vorhanden sind. Die kalt gesättigte wässerige Lösung giebt mit essigs. Kupferoxyd erst beim Erhitzen eine grüne flockige Fällung, welche sich in Essigsäure und Salzsäure löst. Neutrales und basisch-essigs. Blei erzeugen nur schwache, in der Siedehitze sich nicht vermehrende Trübung; Sublimat giebt eine flockige, in Salzsäure lösliche Fällung. Salpeters. Silberoxyd fällt das Hypoxanthin vollständig in weifsen, in kalter Salpetersäure fast unlöslichen Flocken; aus der Lösung in kochender Salpetersäure scheidet sich die Verbindung beim Erkalten fast vollständig in mikroscopischen Nadeln wieder ab. In Mineralsäuren, sowie in Ammoniak und Kali ist das Hypoxanthin namentlich in der Wärme leicht löslich. Die Lösung in Salpetersäure giebt beim Erkalten dicke prismatische Krystalle; Phosphormolybdänsäure erzeugt darin einen reichlichen gelben Niederschlag, der sich in heifser überschüssiger Salpetersäure löst und beim Erkalten in mikroscopischen gelben Würfeln wieder herausfällt. Beim Verdampfen des *reinen* Hypoxanthins mit etwas Salpetersäure auf dem Platinblech bleibt ein weifser, kaum gelblich gefärbter Rückstand; beim Uebergiefsen mit Natronhydrat färbt sich derselbe citrongelb bis blafsroth, ohne dafs diese Färbung beim Erwärmen in Purpurroth übergeht. Nur ein noch mit Xanthin gemengtes Hypoxanthin giebt einen gelben

Xanthin; Hypoxanthin u. a.

Xanthin; Hypoxanthin u. a.

Rückstand, der durch Natronlauge intensiv roth und beim Erwärmen violettroth wird. Mit rauchender Salpetersäure ist der Verdampfungsrückstand des Hypoxanthins lebhaft gelb; er wird auf Zusatz von Natronlauge rothgelb und beim Erwärmen schmutzig rothbraun, nie aber so schön violettroth, wie beim Xanthin. Der gelbe Rückstand krystallisirt aus heifser verdünnter Salpetersäure unter dem Mikroscop in der Form des salpeters. Hypoxanthins. Scherer's frühere Angaben (1) über das Verhalten des Hypoxanthins beziehen sich hiernach auf ein Gemenge desselben mit Xanthin. Das Hypoxanthin hält Scherer für identisch mit Strecker's Sarkin. Die ganze von ihm aus 72 Pfund Pferdefleisch erhaltene Menge des salzsäurefreien Hypoxanthins betrug 5,694 Grm. = 0,0141 pC. des Fleisches. — Der in Salzsäure schwerer lösliche Antheil des oben erwähnten freiwilligen Absatzes aus der Mutterlauge, wie auch des aus dem Kupferoxydniederschlage erhaltenen Gemenges löste sich beim Kochen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure vollständig auf. Die mit Thierkohle wiederholt entfärbte Lösung setzte beim Verdampfen weifse krystallinische Rinden einer salzs. Verbindung ab, welche nach dem Abwaschen mit verdünnter Salzsäure und Trocknen auf 80,3 bis 80,7 pC. organischer Substanz 19,0 bis 19,5 pC. Salzsäure enthielt. Der daraus durch Behandlung mit Ammoniak abgeschiedene Körper erwies sich als Xanthin, womit auch die der Formel $C_{10}H_4N_4O_4$ entsprechende Analyse übereinstimmt. Aus 72 Pfund Pferdefleisch wurden 1,083 Grm. (0,0026 pC.) erhalten. Die Eigenschaften dieses Xanthins giebt Scherer wie folgt an : Es ist ein vollkommen weifses Pulver, welches in kaltem Wasser kaum löslich ist. Bei Löslichkeitsbestimmungen mit Wasser von mittlerer Temperatur zeigte sich, dafs der bei jeder Behandlung mit Wasser bleibende

(1) Jahresber. f. 1857, 540.

Rückstand immer schwerlöslicher wurde. Von kochendem Wasser waren 1147 bis 1166 Th. zur Lösung erforderlich; die erkaltende Lösung setzt den gröfsten Theil des Xanthins langsam als feines weifses amorphes Pulver ab. Aus der Lösung in Salzsäure krystallisirt es, wie schon die Darstellung zeigt, in Verbindung mit der Säure. In ätzenden Alkalien, namentlich in Ammoniak, ist es leicht löslich. Aus letzterem setzt es sich beim Verdunsten in glänzenden gelblichweifsen blättrigen amorphen Massen ab; beim Erkalten erhält man unter dem Mikroscop erkennbare runde (in Wasser schwer lösliche) Kugeln und gröfsere unregelmäfsige (in Wasser leicht lösliche) Krystallaggregate. Die kugelige Form bildet sich auch beim Behandeln der salzs. Verbindung mit kochendem Wasser, oder beim Stehen einer verdünnten ammoniakalischen Lösung an der Luft. Durch Kohlensäure wird das Xanthin aus seiner Lösung in Alkalien zum gröfsten Theil wieder ausgefällt. Die Lösung in überschüssiger verdünnter Salpetersäure giebt mit salpeters. Silber erst auf Zusatz von Ammoniak oder bei längerem Stehen einen gallertartigen oder membranösen Niederschlag, der sich aus seiner Lösung in kochender verdünnter Salpetersäure in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln oder in dendritischen Formen wieder abscheidet. In Wasser, welches viel Ammoniaksalze enthält, ist das Xanthin leichter löslich als in reinem Wasser; eine solche Lösung giebt mit essigs. Kupferoxyd erst beim Kochen einen schweren hellgrünen Niederschlag. Derselbe erzeugt sich auch beim Erwärmen einer schwach ammoniakalischen Lösung. In letzterer Lösung giebt salpeters. Silberoxyd eine reichliche flockige, gelblichweifse Fällung, welche sich beim Kochen nicht löst, aber schwärzt. Auch Quecksilberchlorid und salpeters. Quecksilberoxyd geben in der ammoniakalischen Lösung weifse Niederschläge. Phosphormolybdänsäure erzeugt in der salpeters. Lösung eine reichliche gelbe Fällung, welche aus der Lösung in heifser, mäfsig concentrirter Salpetersäure sich in mikroscopischen

Xanthin; Hypoxanthin u. a.

Xanthin; Hypoxanthin u. a.

gelben würfelförmigen Krystallen absetzt. Scherer überzeugte sich weiter durch eine Vergleichung der Reactionen des von ihm aus Muskelfleisch dargestellten Xanthins mit denen einer Probe Xanthin aus dem von Wöhler und Liebig untersuchten Harnstein von der Identität beider. Ebenso hält er das Xanthin für identisch mit dem von Strecker aus Guanin dargestellten Körper. — Zur Untersuchung der Pancreas befolgte Scherer mit dem in der Siedehitze bereiteten wässerigen Auszug von 20 Pfund der frischen zerhackten Drüse im Wesentlichen das Verfahren, wie mit dem Auszug des Muskelfleisches. Aus der durch Zersetzung des (in kochender Salzsäure gelösten) Kupferoxydniederschlages mittelst Schwefelwasserstoff resultirenden verdampften Flüssigkeit schieden sich zuerst krystallinische Rinden und Krusten, dann lange nadelförmige Krystalle ab. Letztere, dem salzs. Hypoxanthin ähnlich, aber schwerer löslich in Wasser, erwiesen sich nach der Entfärbung mittelst Thierkohle und Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure als salzs. Guanin, $C_{10}H_5N_5O_2$, HCl + 4HO; die Analyse der daraus durch Ammoniak abgeschiedenen Base entsprach der Zusammensetzung des Guanins. Der andere in Salzsäure schwerer lösliche Antheil der aus dem Kupferoxydniederschlag gewonnenen Stoffe wurde als Xanthin erkannt. Aus 20 Pfund Pancreas wurden 1,238 Grm. (0,0122 pC.) Guanin und 1,681 Grm. (0,0166 pC.) Xanthin erhalten. Hypoxanthin war nicht nachzuweisen. Die von dem Kupferoxydniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gab mit neutralem und basisch-essigs. Bleioxyd noch Niederschläge, welche wenig Guanin und Xanthin, aber keinen Inosit enthielten. Die von den Metallen durch Schwefelwasserstoff befreite Mutterlauge lieferte dagegen (neben einer kaum wägbaren Menge von Tyrosin) 6 Unzen Leucin (1,77 pC. der frischen, 7,37 pC. der trocknen Drüse). Scherer überzeugte sich, dafs auch die ganz frische Pancreasdrüse eines Ochsen das Leucin in reichlicher Menge fertig gebildet enthielt.

G. Städeler (1) hat, im Anschluſs an seine früheren mit Frerich's angestellten Untersuchungen (2), weitere Beobachtungen über das Vorkommen von Harnstoff in den Organen der Plagiostomen mitgetheilt. Er fand in dem Wasser, in welchem ein in Marseille gefangenes groſses Exemplar von *Raja clavata* abgekocht war, eine reichliche Menge von Harnstoff. Ein anderer aus Havre stammender Rochen (*Raja Batis*) enthielt in allen seinen Organen (Muskeln, Kiemen, Herz, Leber, Milz, Nieren, Pancreas, Hoden und den Augen) beträchtliche Mengen von Harnstoff, begleitet von den schon früher erwähnten Körpern. Von Harnsäure war keine Spur nachzuweisen. Kreatin wurde nicht nur im Muskelfleisch, sondern auch im Herzen und in den Kiemen vorgefunden; es war im Muskelfleisch von einem anderen schwer löslichen Körper (Allantoïn?) begleitet, welcher durch salpeters. Quecksilberoxyd in weiſsen Flocken und auch durch salpeters. Silber bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak gefällt wurde. Zwei aus Genua stammende Zitterrochen (*Torpedo ocellata* und *marmorata*) enthielten ebenfalls viel Harnstoff. Städeler hebt noch hervor, daſs bei weiteren ähnlichen Untersuchungen auf Sarkosin Rücksicht zu nehmen sei, sofern der Harnstoff bei Abwesenheit von Harnsäure wahrscheinlich aus dem Kreatin nach der Gleichung $C_8H_9N_3O_4 + 2HO = C_2H_4N_2O_2 + C_6H_7NO_4$ entstehe. Harnstoff.

In dem aus dem Ductus thoracicus eines Stiers, welcher mit Fleisch gefüttert war, mittelst einer Fistel entleerten Chylus fand A. Wurtz (3) einen erheblichen Gehalt an Harnstoff. Auch in dem Chylus und in der Lymphe anderer Thiere ist derselbe enthalten, und zwar in folgen-

(1) J. pr. Chem. LXXVI, 58; Chem. Centr. 1859, 655; Rép. chim. pure I, 448; Phil. Mag. [4] XIX, 79. — (2) Jahresber. f. 1858, 550. — (3) Compt. rend. XLIX, 52; Instit. 1859, 232; Rép. chim. pure I, 607; J. pr. Chem. LXXX, 127; Ann. Ch. Pharm. CXIII, 376; Chem. Centr. 1859, 895.

Harnstoff. den Mengen, denen der Gehalt des Blutes der Thiere an Harnstoff zur Vergleichung beigesetzt ist :

Thier	Nahrung	Harnstoffgehalt in 1000 Grm.		
		Blut	Chylus	Lymphe
Hund	Fleisch	0,089	„	0,158
„	„	?	0,183	?
Kuh	Kleeheu . . .	0,192	0,192	0,193
Stier	Klee und Rapskuchen	?	0,189	0,213
„	Rapskuchen (vor dem Wiederkäuen) .	?	?	0,215
Widder	Gewöhnl. Nahrung .	0,248	0,280	?
Hammel	„ „ .	?	0,071	?
Pferd	„ „ .	?	?	{ 0,126 0,112

Poisseuille und Gobley (1) nehmen nach ihren Bestimmungen an, dafs das arterielle Blut von Pflanzen- und Fleischfressern im Mittel in 1000 Grm. 0,220 Grm. Harnstoff enthalte. Indem sie weiter annehmen, dafs innerhalb 24 Stunden die 379 Grm. schweren Nieren eines erwachsenen Mannes von 1000 Kilogrm. Blut durchströmt werden, berechnen sie, dafs von den in dieser Blutmenge enthaltenen 220 Grm. Harnstoff, bei einer 20 Grm. betragenden täglichen Abscheidung im Harn, 200 Grm. wieder der Circulation anheimfallen. Sie finden endlich, dafs der Harnstoffgehalt des Bluts in der Art Schwankungen unterliege, dafs in gewissen Fällen das von einem Organ kommende Blut ärmer an Harnstoff ist, als das diesem Organ zuströmende Blut; in anderen Fällen sei es umgekehrt.

Nach Roussin (2) gelingt die Entfärbung des salpeters. Harnstoffs leicht in folgender Weise. Man erhitzt den rohen salpeters. Harnstoff mit $^1/_2$ Th. Wasser und $^1/_{10}$ gewöhnlicher Salpetersäure zum Sieden und trägt gepulvertes chlors. Kali in kleinen Portionen bis zur Entfärbung ein, wo nur die färbende Materie zerstört wird. Die beim Erkalten krystallisirende Verbindung zeigt nur eine schwach

(1) Compt. rend. XLIX, 164. — (2) Bullet. de la soc. chim. de Paris, séance du 15 avril 1859.

gelbliche Farbe, die beim Auspressen vollkommen verschwindet.

Nach Versuchen von H. Ludwig und A. Kromayer (1) zerfällt der Harnstoff durch salpetrigs. Bleioxyd oder salpetrigs. Quecksilberoxydoxydul bei Gegenwart freier Salpetersäure nicht, wie Millon (2) und nach diesem Neubauer (3) annehmen, zu Kohlensäure und Stickgas, sondern nach der Gleichung : $C_2H_4N_2O_2 + NO_3 + HO, NO_5 = C_2O_4 + N_2 + NH_4O, NO_5 + HO$, wie dies von Liebig und Wöhler schon früher angegeben war. 1 Grm. Harnstoff liefert hiernach 1,2 Grm. Kohlensäure und Stickgas.

Stärkmehlartige Substanz in Thierkörpern.

Nach früheren Angaben von Ch. Rouget ist die in der Amnios und der Placenta der Mammiferen aufgefundene stärkmehlartige Substanz nicht das Product besonderer Organe oder Zellen, sondern es findet sich in den Epithelialzellen dieser Membranen selbst. Rouget (4) findet nun diese Substanz auch in den Zellen der Epidermis der Haut, des Gaumsegels, der Zunge, in dem Epithelium des Magens, des Dünndarmes und Dickdarmes. Bei gewissen Thieren, besonders den Meerschweinchen, ist das ganze Epithelium des Darmes 3 oder 4 Tage vor der Geburt ganz mit der stärkmehlartigen Substanz erfüllt und schon lange vorher ist diese auch in der Leber nachweisbar; nach der Geburt und in dem erwachsenen Thier findet man bisweilen in vielen Epithelialzellen die Glycogensubstanz. Cellulose ist nach Rouget in dem Skelett und der Hüllenmembran aller Gliederthiere enthalten, sofern sich das blätterige Gewebe derselben (Insecten, Arachniden, Crustaceen, Myriapoden) mit jodhaltigem Chlorzink violett färbt. Erhitzt man Chitin ½ Stunde lang mit

(1) Arch. Pharm. [2] C, 1. — (2) Jahresber. f. 1847 und 1848, 991. — (3) Jahresber. f. 1853, 702. — (4) Compt. rend. XLVIII, 792; Rép. chim. pure I, 395.

Stärkmehlartige Substanz in Thierkörpern.

5 Th. Kalihydrat und nur so wenig Wasser, dafs die Masse beim Erkalten erstarrt, so verliert es unter Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe die Hälfte seines Gewichtes, ohne Aenderung der histologischen Beschaffenheit des Gewebes; es wird farblos, durchscheinend, gallertartig, im feuchten Zustande brüchig und getrocknet glimmerartig. In diesem Zustand färbt sich das Chitin mit Jodtinctur violett und mit jodhaltigem Chlorzink blau; es löst sich beim Erwärmen in verdünnten Säuren, wird daraus durch Alkohol oder Alkalien kleisterartig gefällt und der Niederschlag trocknet zu einer gelblichen, dem Dextrin ähnlichen Masse ein. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das veränderte Chitin mit gelber oder brauner Farbe; nach 12 bis 24 Stunden wird die Lösung durch Wasser nur noch schwach gefällt; nach dem Neutralisiren mit einem Alkali reducirt sie weins. Kupferoxyd und bräunt sich mit Aetzkali. Das in Säuren lösliche veränderte Chitin, sowie der aus dieser Lösung durch Alkohol oder Alkalien erhaltene Niederschlag entwickelt noch mit Alkalien ammoniakalische Dämpfe, zum Beweis, dafs diese Körper weder Stärkmehl noch Glucose im reinen Zustand sind. (Vgl. auch S. 600 ff.)

Nach der Angabe von T. A. Carter (1) finden sich Stärkmehlkörner in den verschiedensten Organen des menschlichen Körpers. Die Milz, Nieren, Leber, die Schleimhaut der Blase, das Gehirn u. s. w. enthalten wechselnde Mengen davon. Auch in gewissen normalen oder abnormen Secretionen, im Bronchial- und Blasenschleim, im Harn, im pathologischen Product des Krebs und der Tuberkeln sind sie bisweilen vorhanden. Man entdeckt sie in der Milz oder Leber unmittelbar nach dem Tode, indem man einen scharfen Schnitt in das Organ macht, von der frischen

(1) Aus dem Edinb. medic. Journ. März 1859 in Ann. ch. phys. [3] LVI, 358; Rép. chim. pure I, 475.

Schnittfläche etwas der markigen Substanz abschabt, auf einer Glasplatte mit einem Tropfen wässeriger Jodlösung in Berührung bringt und mit einer zweiten Glasplatte vorsichtig zerdrückt. Es sind feste, farblose und durchsichtige Körperchen, deren Hülle eine wechselnde Dicke hat. Bald sind sie eirund oder sphäroïdal, bald abgeplattet und gedrückt bei derselben Form. Die ersteren haben einen Kern, der am Ende der großen Axe liegt; im Polarisationsapparat zeigen sie ein schwarzes Kreuz von 4 gleichen Strahlen, dessen Centrum der Nabel ist. Die abgeplatteten viel häufigeren Körperchen zeigen keinen deutlichen Kern. Der Durchmesser variirt von $^1/_{195}$ bis $^1/_{12000}$, gewöhnlich von $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ eines engl. Zolles. In Berührung mit wässeriger Jodlösung färben sie sich rein blau bis purpurroth oder lila. In Schwefelsäure schwellen sie auf und lösen sich endlich.

Nach C. Schmidt (1) ist das s. g. thierische Amyloïd, über dessen Vorkommen und Formenverhältnisse von Virchow (2) Mittheilungen gemacht worden sind, kein der Cellulose verwandtes Kohlehydrat, sondern ein stickstoffreicher Albuminkörper. Die violettrothe Färbung mit Jod und Schwefelsäure, total verschieden von der der Cellulose bei gleicher Behandlung, wie auch von der des Jodstärkmehls, kann zwar zu seiner Unterscheidung von ähnlichen morphologischen Gebilden dienen, zur Feststellung ihrer Constitution ist aber nur die Ueberführbarkeit in Glucose und die Elementaranalyse, und letztere wegen der Amyloïd.

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 250; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 703; Ann. ch. phys. [3] LVI, 506; Rép. chim. pure I, 523. — (2) Jahresber. f. 1853, 592. Weitere Angaben über das Vorkommen von glycogener Substanz und der Amyloïdkörper sind von Ch. Rouget aus d. Gazette des hôpitaux, Nr. 66, 1859 in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CIII, 154, von J. Luys aus d. Gaz. de Paris in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CIII, 154, und von A. Pagenstecher aus dessen Dissertation in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CIII, 156 gemacht worden.

Amyloïd. schwierigen Trennbarkeit von umgebender Bindesubstanz und anderen ähnlichen Körpern auch nur theilweise entscheidend. Schmidt wies nach, dafs der an Amyloïdkörpern reiche Choroïdalplexus des menschlichen Gehirns, sowie pathologisch degenerirte menschliche Milz, durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker bildete.

A. Kekulé (1) fand, dafs die in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, mit Jod und Schwefelsäure sich blaufärbende Amyloïdsubstanz degenerirter Milz sich in verdünnter Schwefelsäure bei längerem Kochen löste, dafs aber die Lösung Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali nicht reducirte, also keinen Zucker enthielt, sich aber damit schwach violett färbte. Auch in kochender verdünnter Kalilauge war die Substanz nach und nach löslich; die Lösung wurde durch Säuren wie die eines Albuminats weifs gefällt. Die durch Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigte Substanz gab bei der Elementaranalyse Zahlen, welche nahezu der Zusammensetzung des Eiweifses entsprechen. — A. Paulizky (2) will beobachtet haben, dafs beim Erwärmen von Amyloïdsubstanz der Vorsteherdrüse mit Speichel sich eine geringe Menge Zucker bildete.

Thierchemie. Athmen. E. Smith hat Untersuchungen über die Erscheinungen der Respiration angestellt, deren Resultate der Royal Society in London in mehreren Abhandlungen vorgelegt wurden. Die erste Abhandlung (3) enthält viele

(1) Aus den Verhandl. des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg (1858) V, 144 in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CIII, 7. — (2) Aus Virchow's Archiv XVI, 147 in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CIII, 10. — (3) London R. Soc. Proc. IX, 611; Phil. Mag. [4] XVII, 489; Pharm. J. Trans. [2] I, 147.

Versuche über die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure und der eingeathmeten Luft bei verschiedenen Individuen innerhalb 24 Stunden, mit oder ohne Anstrengung und Nahrung, dann über die von Tag zu Tag oder mit der Jahreszeit eintretenden Aenderungen und endlich über den Einflufs einiger Arten von Anstrengung. In der zweiten Abhandlung (1) bespricht Smith den Einflufs verschiedener einzelner Nahrungsmittel oder Gattungen von Nahrungsmitteln auf die Respiration, und in der dritten (2) kommt er bei der Frage, aus welcher unmittelbaren Quelle der durch die Lungen ausgeathmete Kohlenstoff stamme, zu dem Schlufs, dafs, obwohl eine Zunahme an ausgeathmeter Kohlensäure nach genommener Nahrung stattfinde, der Kohlenstoff derselben doch nicht von der unmittelbar vorher genossenen Nahrung herrühre.

Béchamp (3) hält sich nach einer gröfseren Zahl von Analysen des menschlichen Blutes und der Leber auch für überzeugt, dafs Mangan, Kupfer und Blei hier nicht normal, sondern nur zufällig vorkommen. Blut.

Bezüglich der Untersuchungen von Setschenow (4) über die Gase des Blutes, namentlich des Blutes von erstickten Thieren, und von Vintschgau (5) über die Einwirkung, welche einige Gase auf die Farbe des Blutes ausüben, müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

W. Kühne (6) bespricht den Zusammenhang der s. g. Todtenstarre mit der Gerinnbarkeit einer Substanz der Muskelflüssigkeit, insbesondere bei kaltblütigen Thieren. Die Flüssigkeit aus den Muskeln der Frösche gerinnt sehr langsam, während die der Warmblüter rascher coagulirt. Bei 0° bis 5° hält sich erstere Wochen lang, bei Muskeln.

(1) Lond. R. Soc. Proc. IX, 638; Phil. Mag. [4] XVIII, 139; auch Pharm. J. Trans. [2] I, 147. — (2) Phil. Mag. [4] XVIII, 429; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 92. — (3) Compt. rend. XLIX, 895. — (4) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 293. — (5) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 866. — (6) Berl. Acad. Ber. 1859, 493; Chem. Centr. 1859, 769.

Muskeln. 15° gerinnt sie rasch. Ebenso erhalten sich ausgeschnittene Froschmuskeln bei 0° sehr lang reizbar, sie werden je nach der Temperatur mehr oder minder rasch starr, in unmeſsbarer Zeit tritt dieſs aber bei 40° ein und genau bei derselben Temperatur setzt die ausgepreſste Flüssigkeit dicke Flocken eines Gerinnsels ab. Wie der todtenstarre Froschmuskel reagirt auch der bei 40° starr gewordene Muskel sauer; die Flüssigkeit zeigt dagegen diesen Reactionswechsel nur, wenn sie nicht filtrirt war. Die filtrirte Flüssigkeit behält bei der Coagulation ihre alkalische Reaction und wird erst bei längerem Stehen an der Luft sauer. Ein bei 40° starr gewordener Muskel verliert diesen Zustand durch kein physiologisches Mittel und hat seine Erregbarkeit für immer eingebüſst; wie bei der Todtenstarre vermag auch hier circulirendes Blut den früheren Zustand nicht mehr hervorzurufen. Nur der frische noch nicht todtenstarre Muskel coagulirt bei 40°. Eine andere, bisher als Wärmestarre beschriebene und wie die Todtenstarre für eine tetanische Contraction gehaltene Coagulation tritt bei 45° ein, und zwar sowohl bei einem reizbaren, wie bei einem starren und in Fäulniſs begriffenen Muskel. Daſs diese Zustände der Starre nicht auf Contraction beruhen, ergiebt sich daraus, daſs sie sich nicht über die erhitzte Stelle fortpflanzen. Ein Froschmuskel, welcher zur Hälfte bei 40° todtenstarr gemacht ist, kann zur anderen Hälfte bei 45° auſserdem noch wärmestarr gemacht werden. Der Muskel ist in letzterem Zustande deutlich erkennbar weiſser, härter und undurchsichtiger. Daſs die Wärmestarre ebenfalls eine Coagulation ist, ergiebt sich daraus, daſs die Muskelflüssigkeit, nachdem sie freiwillig oder bei 40° geronnen ist, bei 43° (wegen des Salzgehaltes nicht bei 45°) nochmals gerinnt. Aus jedem todtenstarren Froschmuskel erhält man durch Ausziehen mit Wasser eine bei 45° gerinnende Flüssigkeit. Das Filtrat von der bei 45° geronnenen Substanz gerinnt nochmals, aber erst bei 72°. Wie bei der Todtenstarre

die Temperaturen, welche sie plötzlich erzeugen, nicht für die Muskeln aller Thiere dieselben sind, so auch bei der Wärmestarre. Hunde- und Kaninchen-Muskeln werden erst zwischen 49 und 50⁰ wärmestarr, die der Taube erst bei 53⁰ und genau bei denselben Temperaturen gerinnen auch die wässerigen Auszüge dieser Muskeln. Weder die bei 40⁰ noch die bei 45⁰ in den Froschmuskeln eintretende Starre weicht der Blutcirculation, mit eintretender Fäulnifs beginnt aber die s. g. Lösung der Todtenstarre. Faulende Froschmuskeln liefern beim Auspressen eine stark alkalische Flüssigkeit, welche bei vorsichtigem Ansäuern zum zweiten Mal freiwillig gerinnen kann. Sorgfältig mit Milchsäure neutralisirt gerinnt sie auch wieder bei 40⁰. Wie es scheint ist die Temperatur von 40⁰ die unterste Grenze, bei welcher wirklich reizbare Muskeln plötzlich coaguliren. Muskeln.

E. Dubois-Reymond (1) theilt die Ergebnisse einer Untersuchung über die angeblich saure Reaction des Muskelfleisches mit, welche Reaction von Berzelius, Liebig u. A. der Anwesenheit von freier Milchsäure zugeschrieben wurde. Dubois-Reymond zeigt nun, dafs in den lebenden Muskeln in den meisten Fällen keine saure Reaction wahrnehmbar ist und dafs der bei weitem gröfsere Theil der Säure des Fleisches erst zur Zeit der beginnenden Fäulnifs darin frei wird, und dafs nur in dem Falle der noch leistungsfähige Muskel eine saure Reaction besitzt, wo dauernde heftige Muskelanstrengung vorhergegangen ist. Die natürlichen Flächen *frischer* Muskeln (d. h. solcher Muskeln, welche nach dem Tode oder nach der Trennung vom lebenden Thier noch zuckungsfähig sind und electromotorisch wirken) zeigen, ähnlich wie die Lymphe und die innere Hautfläche, eine

(1) Berl. Acad. Ber. 1859, 288; J. pr. Chem. LXXVII, 206; Chem. Centr. 1859, 449, 465; im Ausz. Phil. Mag. [4] XVIII, 544; Ann. ch. phys. [3] LVII, 353; Rép. chim. pure II, 43.

Muskeln. schwach alkalische Reaction, in der Art, dafs rothes Lackmuspapier erst nach längerer Berührung damit deutlich gebläut wird. Prefst man die frischen Querschnitte eines Muskels gleichzeitig auf dachziegelförmig übereinander liegende Streifen von rothem und blauem Lackmuspapier, so entsteht auf dem rothen Papier sofort ein bläulicher, später deutlich blau werdender, auf dem blauen Papier ein ebenso entschiedener rother Fleck; beide Flecke zeigen aber bei Vergleichung einerlei Nuance, sie sind violett. Läfst man aber einen quer durchschnittenen Muskel vor dem Austrocknen geschützt bei mittlerer Temperatur liegen, so ist seine Reaction lebhaft sauer; ein in einiger Entfernung von dem ersten angelegter Querschnitt verhält sich zwar noch neutral, wird aber nach einiger Zeit ebenfalls sauer. Hat endlich der Muskel seine Leistungsfähigkeit eingebüfst und ist todtenstarr geworden, dann reagirt er auf jedem Querschnitt sauer, auf einem künstlichen Längsschnitt aber erst dann, wenn mit der Zeit das Alkali der übrigen Gewebe im Muskel durch die im Inneren der Bündel gebildete Säure übersättigt wird und der Muskel gleichsam von Säure überfliefst. Von da an geht der Muskel rasch den weiteren Stadien der Fäulnifs entgegen, in der Art, dafs auch der Querschnitt schliefslich wieder eine alkalische Reaction annimmt. Daraus, dafs die rothen Flecke, welche die todtenstarren Muskeln auf blauem Lackmuspapier machen, auch nach dem Trocknen sichtbar bleiben, glaubt Dubois-Reymond schliefsen zu können, dafs dieselben nicht allein, wie Valenciennes und Fremy annehmen, von saurem phosphors. Kali herrühren, sofern nach Mitscherlich die von diesem Salz erzeugten rothen Flecke beim Trocknen wieder verschwinden. Als entscheidenden Beweis für das Nichtvorhandensein von freier Säure im Inneren der frischen Muskelbündel betrachtet Dubois-Reymond die Thatsache, dafs die Reaction der Muskeln eine gleiche ist, seien dieselben mit Blut oder mit einer neutralen Flüs-

Muskeln.

sigkeit (verdünntem Zuckerwasser oder destillirtem Wasser) angefüllt. Die ganze in den abgestorbenen Muskeln enthaltene Säuremenge wird demnach erst zur Zeit des Erstarrens innerhalb der Primitivmuskelbündel frei. An dieser Säurebildung hat der Sauerstoff der Luft keinen Antheil, denn durchschnittene wie unverletzte Muskeln werden unter Quecksilber, unter Oel oder im luftleeren Raum ebenfalls sauer. Aus zahlreichen weiteren von Dubois-Reymond angestellten Versuchen ergiebt sich, daſs die Säurebildung unabhängig ist von der Erscheinung der Todtenstarre, welche letztere nach der Ansicht von Brücke auf der nach dem Tode eintretenden freiwilligen Gerinnung einer in den Muskeln auſserhalb der Gefäſse enthaltenen eiweiſsartigen Substanz beruht, obwohl durch Temperaturerhöhung innerhalb gewisser Grenzen (auf 40 bis 50°) die Säurebildung beschleunigt werden kann. — In Folge sehr heftiger Anstrengung tritt die Säurung der noch leistungsfähigen Muskeln ebenfalls ein. Tetanisirt man die Muskeln eines Frosches oder eines Kaninchens heftig durch electrische Entladungen, so zeigt der Querschnitt eines solchen Muskels häufig eine saure Reaction. Bei dem am Leben gebliebenen Thier zeigt sich dann die Erscheinung, daſs die Muskeln nach einigen Stunden die saure Reaction wieder verlieren, und war auf der einen Seite der Ischiadnerv zerschnitten und somit die entsprechenden Muskeln in Ruhe geblieben, so behalten sie ihre normale, neutrale Beschaffenheit. Dasselbe findet bei Tetanisirung der Muskeln eines Kaninchens durch Strychninvergiftung statt. — Bezüglich der Beobachtung des Verhaltens des frischen Muskelfleisches gegen Lackmuspapier haben zwischen Liebig (1) einerseits und Dubois-Reymond (2) andererseits Erörterungen stattgefunden, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlungen verweisen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 357; CXIII, 367. — (2) Reichert und Dubois-Reymond's Arch. 1859, Heft 6, 846.

Nervensubstanz.

Nach O. Funke (1) gilt auch für die Nerven, wie für die Muskeln, dafs sie im Leben, sobald keine anstrengende Thätigkeit vorausgegangen, neutral reagiren, nach dem Tode aber in Folge einer chemischen Zersetzung sauer werden, und dafs sie bei anstrengender Thätigkeit saure Reaction annehmen.

Electr. Organe von Torpedo Galvanii.

M. Schultze (2) fand bei der Untersuchung der electrischen Organe von *Torpedo Galvanii* in dem wässerigen Auszug derselben : Schleim durch Essigsäure fällbar, einen durch Gerbsäure fällbaren noch unbestimmten Körper, wahrscheinlich identisch mit dem nach Liebig's Angabe (3) auch im Fleische der Fische und anderer Thiere sich findenden, Harnstoff in verhältnifsmäfsig grofser Menge, Kreatinin, Taurin?, Milchsäure?, einige unbestimmbar gebliebene theils krystallisirbare theils syrupartige durch Chlorzink fällbare Körper, phosphors. Kalk in verhältnifsmäfsig grofser Menge, Chlornatrium, Spuren von Schwefelsäure; als Gewebe bildende Bestandtheile fand er leimgebendes Bindegewebe, elastische Fasern und gallertiges Bindegewebe (darin Nervenfasern und Blutgefäfse), ferner Syntonin (durch 1 p. M. ClH enthaltende verdünnte Salzsäure ausziehbar), und einen in verdünnter Salzsäure, Salpeterwasser und kohlens. Kali nicht löslichen Eiweifskörper als Bestandtheil der electrischen Platten.

Knorpelgewebe.

A. Friedleben (4) findet, dafs hyaline Knorpel (Rippen- wie Epiphysenknorpel) nach mehrtägigem Liegen in verdünnter Salzsäure sich schon bei 1- bis 2stündigem Kochen in Wasser lösen und dafs die Lösung dann nicht die Reactionen des Chondrins, sondern die des Glutins zeigt. Da die Salzsäure den Knorpeln keine Erdsalze

(1) Aus d. Berichten d. k. Sächsischen Gesellsch. d. Wissensch., math.-phys. Klasse, 1859, 161 ff. in Chem. Centr. 1860, 140. — (2) Abhandlungen d. naturf. Gesellsch. zu Halle V, 39. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 891. — (4) Zeitschr. f. wissensch. Zoologie v. Siebold u. Kölliker, X, 20.

entziehe, ihre verändernde Wirkung sich also auf die Intercellularsubstanz des Knorpels erstrecke, und diese Wirkung bei der Gewinnung des Knochenknorpels mittelst Salzsäure eine ganz gleiche sein müsse, so ist nach Friedleben die bisherige Eintheilung in Chondrogen- und Collagen-Knorpel aufzugeben; er vermuthet ferner, dafs der Hyalinknorpel weder bei der Verkalkung noch bei der Verknöcherung eine chemische Veränderung erleide.

E. Baudrimont (1) hat die Asche der Haare von verschiedener Farbe untersucht, mit nachstehendem Resultat: 100 Th. Asche enthalten : Haare.

	Weifse H.	Blonde H.	Rothe H.	Kastanienbraune H.	Schwarze H.
Schwefels. Natron	22,08	33,17	18,43	42,93	59,50
" Kali	1,41	8,44	7,54		
" Kalk	13,57	—	—	—	—
Kohlens. Natron	—	—	—	10,08	—
Chlornatrium	Spur	Spur	0,94	2,45	3,30
Kohlens. Kalk	16,18	9,96	4,03	5,60	4,62
" Magnesia	5,01	3,86	6,19	4,26	2,81
Phosphors. Kalk	20,53	9,61	10,29	10,13	15,04
Eisenoxyd	8,83	4,22	9,66	13,86	8,10
Kieselsäure	12,80	30,71	42,88	10,66	6,61
Aschenmenge in 100 Th. d. Haare	0,266	0,471	0,421	0,258	0,390

Man ersieht hieraus, dafs die Aschenmenge der Haare von verschiedener Färbung sehr ungleich ist; die blonden Haare enthalten am meisten, weifse und kastanienbraune am wenigsten Aschenbestandtheile. Die Kalksalze überwiegen in den weifsen Haaren; auch fand sich nur in diesen schwefels. Kalk. Baudrimont glaubte aus diesen Analysen schliefsen zu können, dafs der Eisenoxydgehalt der Asche in einer einfachen Beziehung zur Färbung der Haare stehe, dafs dunklere Haare mehr davon enthalten als heller gefärbte. Seine weiteren Ermittelungen des Eisenoxydgehalts der Asche verschieden gefärbter Haare sprechen indessen nicht durchgängig für diese Annahme.

(1) J. pharm. [3] XXXV, 26; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 446.

So fand er an Eisenoxyd in 100 Th. der Asche von grauen Haaren 4,15, von hellblonden 2,40, von blonden 4,98, von kastanienbraunen 5,83 (bei der obigen Analyse dagegen 13,86), von braunen 6,39, von dunkelbraunen 3,41 und von gemischten Haaren 5,40.

Verdauung. F. Arnold (1) beschreibt eine Anzahl von Versuchen über die Verdauung von thierischem Eiweifs, angestellt an Hunden mit einer Magenfistel, mit natürlichem Magensaft von Hunden aufserhalb des Magens bei einer Temperatur von 38°, mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit und endlich mit Lösungen von den im Magen enthaltenen Salzen oder von Pepsin mit oder ohne Zusatz von Säure. Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir auf die Abhandlung. — Eine Reihe ähnlicher Versuche, insbesondere auch über die Einwirkung des Pancreas-Safts auf Eiweifs, sind von G. Meifsner (2) und von W. Brinton (3) angestellt worden.

A. im Thurn (4) hat einige Versuche über die Verdauung des Leims angestellt, aus welchen er schliefst, dafs die Veränderungen, welche Knochenleim, Chondrin und Glutin durch Magensaft erleiden, nicht von denjenigen verschieden seien, welche durch Salzsäure bewirkt werden.

E. Brücke (5) hat eine längere Abhandlung, „Beiträge zur Lehre von der Verdauung" enthaltend, publicirt.

(1) Aus der Schrift : Die physiol. Anstalt der Univ. Heidelberg von 1853-1858, Heidelberg 1858, 117, in Schmidt's Jahrb. der ges. Medic. CIII, 3. — (2) Aus Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rat. Med. [3] VII, 1 in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CIV, 147. — (3) Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CIV, 151. Ein Referat über die Arbeiten von E. Brücke, G. Meifsner, A. Skrebitzki, H. Krebner, H. Nasse, E. Schäfer über Verdauung findet sich in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CV, 145. — (4) Aus Moleschott's Unters. V, 315 in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CIII, 153. — (5) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 131; Chem. Centr. 1859, 785, 801. Ueber den Magensaft und das Pepsin vgl. auch J. Basslinger, im Ausz. aus Dessen Schrift über das Pepsin (Wien 1859) in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 1.

Wir müssen auf dieselbe verweisen, da sie keinen Auszug gestattet.

Zuckerbildung im Organismus.

Von J. M. Schiff ist eine gröfsere Abhandlung: „Untersuchungen über die Zuckerbildung in der Leber und den Einflufs des Nervensystems auf die Erzeugung des Diabetes, Würzburg 1859" erschienen, auf welche wir gleichfalls verweisen müssen, da der Raum des Jahresberichts eine eingehendere Mittheilung der Resultate nicht gestattet.

C. Schmidt (1) findet, wie C. Bernard und Lehmann (2), dafs das Blut der Pfortader eines Fleischfressers vor dem Eintritt in die Leber zuckerfrei ist, während das Lebervenenblut, nach dem Austritt aus der Leber, merkliche Quantitäten davon enthält. Bei zwei mit Fleisch gefütterten Hunden fand er im trockenen Rückstand des Lebervenenbluts nahezu 1 pC., bei einem dritten, 2 Tage alten Hund $^1/_2$ pC. Zucker.

F. W. Pavy (3) kommt zu dem Schlufs, dafs der in der Leber aufgefundene Zucker erst nach dem Tode des Thieres gebildet wird. In mehr als 60 Beobachtungen fand er, dafs das dem rechten Ventrikel gesunder Thiere entnommene Blut eine kaum nachweisbare Spur von Zucker enthielt, während weit reichlichere Mengen (in einem Fall 1 pC.) in dem nach dem Tode durch einen feinen Einschnitt in den Ventrikel gewonnenen Blut vorhanden waren. Er ermittelte weiter, dafs auch die Leber keinen Zucker enthält, wenn unmittelbar nach dem Tode des Thiers durch die Pfortader eine starke Kalilösung in dieses Organ eingespritzt wird. War die Injicirung von Kali nur kurze Zeit verzögert oder nur eine theilweise, so zeigte sich eine starke Reaction auf Zucker. Aehnlich wie das Alkali verhindert auch eine plötzliche Wärmeentziehung die Zuckerbildung. Ein Stück der Leber eines Hundes,

(1) Compt. rend. XLIX, 63; Rép. chim. pure I, 523. — (2) Jahresber. f. 1855, 734. — (3) Phil. Mag. [4] XVII, 142; J. pr. Chem. LXXVII, 354; Cimento IX, 94.

Zuckerbildung im Organismus.

welches unmittelbar nach dem Tode in eine Kältemischung gebracht war, enthielt kaum Spuren, das andere, nicht erkaltete Stück dagegen 2,96 pC. Zucker. Nach der Verletzung des Rückenmarks in der unteren Gehirnregion findet man die Leber zuckerfrei, sofern das Thier getödtet wird, wenn seine Temperatur auf 22° gesunken ist; einige Zeit später enthält sie viel Zucker. Erhält man das Thier nach der Operation auf der ursprünglichen Temperatur, so findet sich eben so viel Zucker in der Leber, als wenn dasselbe unmittelbar getödtet worden wäre. Dieselbe Erscheinung, wie bei Verletzung des Rückenmarks, tritt ein, wenn die Haut des Thiers eingeölt und letzteres einer niederen Temperatur ausgesetzt wird. Pavy schlägt für den zuckerbildenden Stoff der Leber den Namen *Hepatin* vor. Nach ihm enthält die Leber eines Hundes bei vegetabilischer Nahrung mehr Hepatin, als bei animalischer. Mischt man der animalischen Nahrung Zucker zu, so vermehrt sich das Hepatin. Bei animalischer Kost war das Gewicht der Leber des Hundes im Durchschnitt $^1/_{30}$ von dem des Thiers, bei einem Hepatingehalt von 6,97 pC.; bei vegetabilischer Nahrung enthielt die ($^1/_{15}$ des Thiers wiegende) Leber dagegen 17,23 pC. Hepatin. Erhielten die Hunde nebst animalischem Futter täglich $^1/_4$ Pfund Zucker, so betrug die Leber $^1/_{16}$ ihres Gewichts und enthielt dann 14,5 pC. Hepatin. Mit Speichel in Berührung verwandelt sich das Hepatin fast augenblicklich in Zucker; Säuren und Alkalien verhindern diese Umsetzung für eine Zeit lang. Defibrinirtes Blut des rechten Ventrikels enthält nach Pavy 0,047 bis 0,073 pC. Zucker, welchen Gehalt er ableitet von dem Hepatin des Lebergewebes, welches dem Blut beim Durchgang durch die Capillargefäfse folge. Bei einer Störung der Circulation, durch welche eine Beimischung des Hepatins begünstigt werde, steigt der Zuckergehalt des Bluts; dasselbe tritt ein, wenn man Hepatin in das Circulationssystem einführt, bei hinreichender Menge sogar in dem Grad, dafs der Harn diabetisch wird. Unterhält man bei einem

getödteten Thier durch künstliche Respiration die Circulation, so tritt Diabetes ein, sofern mit dem Eintritt des Todes die Umwandlung des Hepatins in Zucker stattfindet, welcher letztere, durch das Blut weggeführt und durch die Nieren ausgeschieden, sich dann im Harn findet.

Berthelot und S. de Luca (1) haben nachgewiesen, daſs der Zucker, welcher beim Kochen von Glycogen (aus Kaninchenleber) mit Salzsäure entsteht, identisch mit dem Traubenzucker ist. Sie stellten daraus die Verbindung mit Chlornatrium dar, welche sowohl die Zusammensetzung $2C_{12}H_{12}O_{12}, 2HO + NaCl$, wie alle anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung von Traubenzucker mit Chlornatrium besaſs.

F. Hoppe (2) hat Untersuchungen über die Bestandtheile der Milch veröffentlicht. Er findet einen Beweis für die Nichtidentität des Caseïns mit dem ihm sehr ähnlichen Alkalialbuminat darin, daſs manche frisch gemolkene Milch deutlich sauer reagirt, was das Vorhandensein von Alkalialbuminat ausschlieſst. Frisch gemolkene, alkalisch reagirende Milch ist nach einigen Stunden neutral und dann schwach sauer, ohne daſs, auch beim Kochen, eine Fällung eintritt, welche erst bei weiterer Säuerung sich bildet. Bei vorsichtigem Neutralisiren einer Lösung von Alkalialbuminat entsteht stets ein Niederschlag, der erst bei reichlicherem Zusatz einer Säure sich wieder auflöst. Erhitzt man frische Milch (oder eine Lösung von Alkalialbuminat) in einem Glasrohr eingeschlossen auf 120 bis 140°, so tritt erst nach einigen Minuten Gerinnung ein, indem das Coagulum sich allmälig zu einer häutigen Masse zusammenzieht, welche in einer klaren Flüssigkeit schwimmt. Milch.

(1) Compt. rend. XLIX, 218; Instit. 1859, 246; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 448; Chem. Centr. 1859, 880. — (2) Virchow's Archiv f. pathol. Anat. XVII, 417; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 49 u. 65; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CVI, 3.

Milch. Frische Cerebrospinalflüssigkeit (1) bleibt unter diesen Umständen vollkommen klar. Die Erscheinung, dafs frische alkalisch reagirende Milch beim Kochen gerinnt, ist nach Hoppe wahrscheinlich die Folge eines verhältnifsmäfsig hohen Albumingehalts, der mit der Gerinnbarkeit bei später von denselben Thieren gemolkener Milch sich verliert. Ganz frische Kuhmilch wird weder durch (reine) Kohlensäure, noch durch Kochen, noch durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen präcipitirt; hat dieselbe jedoch einige Stunden gestanden, so coagulirt das Caseïn beim Kochen nach längerem Einleiten von Kohlensäure. Läfst man solche Milch wieder einige Stunden stehen, so wird sie beim Kochen auch ohne vorheriges Einleiten von Kohlensäure coagulirt; etwas später tritt diefs durch Kohlensäure allein bei gewöhnlicher Temperatur und endlich spontan ohne Kochen und ohne Kohlensäure ein. Die beim Abdampfen der Milch sich bildende Haut entsteht auch in einem Kohlensäurestrom (also bei Abschlufs von Sauerstoff) und wahrscheinlich wie die auf Leimlösungen dadurch, dafs die Verdunstung an der Oberfläche schneller vor sich geht, als die Diffusion in der Flüssigkeit erfolgen kann. Zur Nachweisung des Albumingehalts benutzt man die durch thierische Haut filtrirte frische Milch. Das durchsichtige nur schwach opalisirende Transsudat hat die Reaction der Milch, liefert bei freiwilligem Verdunsten Krystalle von Milchzucker und gerinnt flockig beim Erhitzen auf 70 bis 75°; die von dem Coagulum abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit etwas Essigsäure oder mit Chlorcalcium einen weiteren flockigen Niederschlag. Auch das nicht vorher erhitzte Transsudat giebt mit Essigsäure oder beim Stehen durch Bildung von Milchsäure flockige, in

(1) Hoppe giebt hier (auch aus Virchow's Arch. f. pathol. Anat. XVI, 391 in Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. CIV, 152; Chem. Centr. 1860, 42) an, in derselben durch Verdunstung in niedriger Temperatur rechtsdrehenden Zucker aufgefunden zu haben.

mehr Essigsäure schwer lösliche Niederschläge. Frische Molken, aus welchen das Caseïn durch Lab abgeschieden ist, zeigen eine Coagulation erst bei 90°, welche Erhöhung des Gerinnungspunktes des Albumins wahrscheinlich dem Gehalt der Molken an freier Säure zuzuschreiben ist. Die aus Milch transsudirte Flüssigkeit enthält weniger Albumin (in 100 CC. 0,575 Grm.), aber noch eben so viel Milchzucker (in 100 CC. 4,9 Grm.), als die verwendete Milch. — Die Erscheinung, dafs die Milch bei 130° nach einiger Zeit unter Bräunung gerinnt, ist abhängig von dem Verhalten des Milchzuckers zu Wasser bei dieser Temperatur. Eine Auflösung von reinem Milchzucker (oder von Harnzucker, Fruchtzucker, Zucker aus der Leber) färbt sich beim Erhitzen auf 105 bis 110° auch in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas allmälig braun; die Lösung besitzt dann eine saure Reaction und hinterläfst beim Verdunsten einen nicht krystallisirbaren Syrup. Bei Sauerstoffzutritt wird bei dieser dann etwas rascher erfolgenden Zersetzung des Milchzuckers Sauerstoff aufgenommen und ein Volumen Kohlensäure abgeschieden, welches geringer ist als das des aufgenommenen Sauerstoffs. In Zusammenhang hiermit steht die desoxydirende Wirkung, welche der Milchzucker in wässeriger Lösung bei 100° auf verschiedene Metalloxyde ausübt. — Ziegenmilch, welche bei möglichstem Luftabschlufs gemolken war, wurde nach 3tägigem Stehen in zwei Versuchen fest geronnen gefunden, wonach es Hoppe für wahrscheinlich hält, dafs die Milchsäuregährung in der Milch unabhängig von der Oxydation einer Fermentsubstanz beginnt. Auch gerann frisch gemolkene Kuhmilch bei 15 bis 25° nach zwei bis drei Tagen in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff; bei einer Portion Milch, welche im Glasrohr mit dem gleichen Volumen Luft eingeschmolzen schnell auf 130° erhitzt wurde, trat das Gerinnen dagegen nach einem halben Jahre noch nicht ein. Hoppe schliefst hieraus, dafs die Milch wahrscheinlich das Ferment, welches die Milchsäuregährung des

Milch.

Milch. Milchzuckers veranlafst, fertig gebildet enthält, dafs dasselbe beim Erhitzen über 100° zerstört und erst durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft wieder erzeugt wird (sofern auch abgekochte Milch nach einiger Zeit bei ungehindertem Sauerstoffzutritt in Milchsäuregährung übergeht), und dafs die einmal begonnene Milchsäuregährung in der Milch zu ihrer Fortsetzung keinen Sauerstoffzutritt erfordert. Die Anwesenheit freier Säure beeinträchtigt die Milchsäuregährung, wie schon Pelouze und Gelis beobachteten; nach einem Versuch von Hoppe wird bei einem Gehalt der Flüssigkeit von etwa 3 pC. freier Säure die weitere Milchsäurebildung auf ein Minimum herabgedrückt (1), Magensaft bewirkt selbst nach mehreren Tagen keine Veränderung des Milchzuckers. Zur Entscheidung der Frage, ob der Milchzucker bei seiner Gährung direct in Milchsäure zerfällt, oder ob noch ein anderer Zucker (analog der Veränderung des Rohrzuckers bei der Alkoholgährung) gebildet werde, fällte Hoppe 11 Tage lang gestandene Milch mit einem grofsen Ueberschufs an starkem Alkohol. Das zum Syrup verdunstete Filtrat lieferte auf Zusatz von absolutem Alkohol eine reichliche Menge von Milchzucker; die abgegossene Lösung enthielt neben Milchsäure ebenfalls nur Milchzucker in kleiner Menge. Versetzt man frische Milch ($^1/_2$ bis 1 Stunde nach dem Melken, während welcher Zeit sie ihre Reaction nicht ändert) mit überschüssigem Alkohol, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserbade, so tritt der Rückstand an damit geschüttelten Aether einen sauren (phosphorsäurefreien) Syrup ab, der die Eigenschaften der Milchsäure hat. Harnstoff, Buttersäure oder Ammoniak sind in der frischen Milch

(1) Hoppe macht, von obiger Thatsache ausgehend, darauf aufmerksam, dafs das in der ärztlichen Praxis beliebte Verfahren, der zum Nähren der Säuglinge bestimmten und an sich nicht ganz zuverlässigen Kuhmilch etwas kohlens. Natron zuzufügen, auf einer unrichtigen Vorstellung beruht.

nicht aufzufinden. Der in Aether unlösliche Theil des Alkoholextracts ist dem aus Fleisch gewonnenen sehr ähnlich. Er enthält aufser Milchzucker keinen anderen krystallisirbaren Körper, wird beim Abdampfen sehr leicht braun und giebt mit neutralem und dann noch mit basisch-essigs. Bleioxyd Niederschläge, welche stickstoffhaltige organische Körper enthalten. In frischer Milch ist die Menge dieser extractähnlichen Stoffe sehr gering; sie vermehrt sich aber, unter Leucinbildung, bedeutend beim Stehen der Milch an der Luft. — Aus der bei möglichstem Luftabschlufs gemolkenen und aufgefangenen Ziegenmilch (von deutlich alkalischer Reaction) erhielt Hoppe durch Auskochen im Vacuum 3,42 Volumprocent (bei 38°) eines Gasgemenges, welches 55,15 Vol. Kohlensäure, 4,29 Vol. Sauerstoff und 40,56 Vol. Stickstoff enthielt. Den Sauerstoff- und entsprechenden Stickstoffgehalt betrachtet er als Verunreinigung durch atmosphärische Luft, wonach also die Milch etwa 3 Volumprocent an Gasen (Kohlensäure und Stickstoff) enthielte. — Da die (im Innern aus Fett, in der Hülle aus Albuminstoffen bestehenden) Milchkügelchen weder Wasser noch Milchzucker enthalten, so erhält man bei den Milchanalysen an diesen Stoffen einen Mafsstab für die im Milchserum enthaltenen Körper. Der Rahm enthält weniger Milchzucker und Wasser, als die Milch, aus welcher er gewonnen ist. Hoppe versuchte, durch Vergleichung der Zusammensetzung der Milch und des aus ihr gewonnenen Rahms das Gewicht der Albuminstoffe zu ermitteln, welches als Hülle desjenigen Gewichts Milchkügelchen im Rahme enthalten war, um welches der Rahm (auf gleiches Volumen bezogen) die Milch übertraf. Drei Analysen mit je 100 CC. Kuhmilch und 100 CC. Rahm (nach 8stündigem Stehen) gaben folgende Werthe in Grammen :

Milch.

	I		II		III	
	Milch	Rahm	Milch	Rahm	Milch	Rahm
Fette	3,108	8,172	2,885	10,844	3,128	9,763
Alkoholextract	3,046	4,354	4,363	4,435	3,359	3,715
Milchzucker	3,240	3,024	4,176	3,744	—	—
Albuminstoffe	6,179	4,239	5,275	4,296	5,778	4,161
Feste Stoffe	12,333	16,765	12,527	19,575	12,260	17,639

Der Milchzuckergehalt wurde in diesen Milch- und Rahmproben durch den Polarisationsapparat, die übrigen Stoffe nach Haidlen's Verfahren bestimmt. Bei Vergleichung der für die Milch und für den Rahm gefundenen Werthe ergiebt sich, daſs der Rahm nicht so viel Albuminstoffe enthält, als dem Wasser- oder Milchzuckergehalte selbst unter der Annahme entsprechen würde, daſs die Albuminstoffe allein in der Lösung und nicht in den Milchkügelchen enthalten wären. Die Richtigkeit der Analysen vorausgesetzt, spricht dieſs dafür, daſs bei der Bildung des Rahmes ein Theil der Albuminstoffe in andere, flüchtige oder wenigstens in Alkohol und Aether lösliche Stoffe umgewandelt wurde. Zur Ermittelung der Ursache dieser Veränderung untersuchte Hoppe das Verhalten der atmosphärischen Luft (und des reinen Sauerstoffs) zur Milch. Er findet, daſs frische Kuhmilch in Berührung mit atmosphärischer Luft Sauerstoff aufnimmt und Kohlensäure abgiebt und daſs das Volumen der abgeschiedenen Kohlensäure gröſser ist, als das des aufgenommenen Sauerstoffs. Dieser Proceſs geht bei gewöhnlicher Temperatur schon während der ersten 24 Stunden sehr lebhaft vor sich und nach 3 bis 4 Tagen hat die Milch aus einem Volumen Luft, welches gröſser ist als ihr eigenes Volumen, den ganzen Sauerstoffgehalt aufgenommen. Mit reinem Sauerstoffgas geht diese Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe der Kohlensäure noch energischer vor sich, als mit atmosphärischer Luft. Hoppe schlieſst aus diesen Erscheinungen, daſs die Summe der festen Stoffe der Milch abnehme, und daſs sich gleichzeitig — da ein Volumen Kohlensäure entwickelt wird, welches gröſser ist, als das des aufgenommenen Sauerstoffs —

sauerstoffärmere und wasserstoffreichere Körper in derselben bilden müssen. Er überzeugte sich, daſs die sehr langsam vor sich gehende Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure nicht die Ursache der Entwickelung des Kohlensäureüberschusses ist, wohl aber findet er durch eine Reihe vergleichender Analysen, daſs der feste Rückstand der an der Luft gestandenen Milch um so mehr an Gewicht abnimmt, je längere Zeit dieselbe der Einwirkung der Luft ausgesetzt war. Da auſserdem die Resultate einer weiteren Anzahl vergleichender Bestimmungen des Fettgehalts frischer und einige Zeit an der Luft gestandener Milch sich so deuten lassen, daſs das Fett der Milch beim Stehen an der Luft zunimmt, so schlieſst Hoppe, daſs in der Milch unter Einwirkung von Sauerstoff und unter Austreten von Kohlensäure sich allmälig etwas Fett bilde, und daſs es kaum zu bezweifeln sei, daſs diese Fettbildung unter Zersetzung des Caseïns erfolge. Er betrachtet diese Versuche als eine Stütze für die Ansicht der Entstehung der Fette aus den Albuminstoffen, welche durch die Beobachtung der Fettbildung unter normalen und pathologischen Verhältnissen im Thierkörper schon eine volle Berechtigung erhalte. Milch.

E. Marchand (1) hat die Abendmilch von gesunden Kühen untersucht. Die Milch stammte von je 30 Stück Kühen einer reinen Raçe aus der Normandie und einer gekreuzten Normandie-Durham-Raçe. Von ersteren war jede im Mittel etwas über 5 Jahre alt und gab täglich 9,38 Liter Abendmilch, von letzteren war jede etwas unter 5 Jahre alt uud gab 8,5 Liter Abendmilch. Die Milch enthielt im Liter :

(1) Compt. rend. XLVIII, 412.

Milch.

	Reine Normandie-Raçe Gramm	Normandie-Durham-Raçe Gramm
Butter	56,22	52,97
Milchzucker	50,50	51,13
Caseïn	22,27	19,75
Albumin und extract. Materie .	11,37	9,46
Salze	8,09	8,01
Wasser	885,85	891,81
Gewicht von 1 Liter bei 15° .	1038,80	1032,63.

Marchand berechnet hieraus, daſs eine Kuh der reinen Normandie-Raçe jährlich 340 Kilogrm. Milch (entsprechend 30,76 Kilogrm. Butter und 14,61 Kilogrm. Caseïn) mehr liefert, als eine Kuh der gekreuzten Raçe.

Trommer (1) bestätigt eine Angabe von Heynsius (2), daſs normale Milch Eiweiſs enthält. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Bleizucker mit Essigsäure, bis sie Eiweiſs nicht mehr fällt, und vermischt dann 1 Vol. dieser Lösung mit 8 Vol. Milch, so läſst sich in dem Filtrat durch Kochen oder durch Salpetersäure stets Eiweiſs nachweisen. Kocht man die Milch vor dem Zusatz des Bleisalzes, so enthält das Filtrat kein Eiweiſs.

Galle. W. Heintz und J. Wislicenus (3) haben die Gänsegalle, in der schon von Marsson (4) eine eigenthümliche schwefelhaltige Säure, die Chenocholinsäure, vermuthet wurde, einer genaueren Untersuchung unterworfen. Nach Abscheidung des in der Galle enthaltenen Schleimes und des gröſsten Theiles des Farbstoffes durch absoluten Alkohol wurde die alkoholische Lösung mit Aether vermischt, welcher die Gallensalze pflasterartig ausfällte, während Fette und zwar Glyceride vorwiegend flüssiger Fettsäuren neben einer geringen Menge eines weiſsen, in Nadeln krystallisirbaren, durch Alkalien und

(1) Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CIII, 5. — (2) In der im Jahresber. f. 1857, 559 angef. Abhandl. — (3) Ausführl. Pogg. Ann. CVIII, 547; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1859, 560; J. pr. Chem. LXXVIII, 190; Chem. Centr. 1859, 873; Rép. chim. pure II, 106. — (4) Jahresber. f. 1849, 547.

Galle.

Säuren unveränderlichen Körpers gelöst blieben. Das durch wiederholte Behandlung mit einer concentrirten Lösung von schwefels. Natron gereinigte Gallensalz lieferte, nach dem Trocknen in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserhaltigem Aether vermischt, nach längerem Stehen eine aus kleinen rhombischen Tafeln bestehende, sehr zerfliefsliche Krystallmasse, welche der Hauptmasse nach aus dem Natronsalz der schwefelhaltigen Säure, der Taurochenocholsäure, bestand, deren Analyse indessen zu keiner Formel führte. Dieses Natronsalz wurde nun in wässeriger Lösung mit basisch-essigs. Bleioxyd gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Alkohol vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat hinterliefs beim Verdampfen eine bräunliche Masse, Taurochenocholsäure, gemengt mit wenig einer in Wasser nicht löslichen Substanz von dem Ansehen und dem Verhalten der Paracholsäure, von der es unentschieden bleibt, ob sie mit der aus Ochsengalle identisch ist. Die in Wasser gelöste Taurochenocholsäure wurde durch 36 stündiges Kochen mit überschüssigem Barytwasser zersetzt und der sich bildende feinkörnige Niederschlag nach dem Erkalten abfiltrirt, das vom Baryt befreite Filtrat enthielt Taurin neben sehr wenig Glycocoll; der Niederschlag lieferte mit Salzsäure zersetzt eine gelbliche, nicht krystallisirbare Säure, welche erst nach wiederholter ähnlicher Behandlung mit Barytwasser und Kalilauge frei von Stickstoff wurde. Heintz und Wislicenus nennen diese, ihrer Bildungsweise nach der Cholalsäure entsprechende Säure *Chenocholalsäure*, sie ist aber weder mit dieser noch mit der Hyocholalsäure, $C_{50}H_{40}O_8$, identisch, sondern mit der Formel $C_{54}H_{44}O_8$ letzterer homolog. Die Chenocholalsäure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aber daraus nur als amorphe Masse zu erhalten. Nur einmal wurde sie bei längerem Stehen der alkoholischen, mit Wasser versetzten Lösung in unbestimmbaren Krystallen erhalten. Die Lösung reagirt sauer und giebt mit Zucker und

Galle. Schwefelsäure die characteristische blutrothe Färbung. In kalter concentrirter Kalilauge löst sich die Säure nicht, bildet damit aber beim Erwärmen ein Salz, welches sich nach dem Entfernen des Kaliüberschusses leicht in Wasser und auch in Alkohol löst. Das aus der wässerigen Lösung durch Chlorbaryum gefällte, durch Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigte Barytsalz hat die Formel $C_{54}H_{43}BaO_8$. Unter der Annahme, dafs die schwefelhaltige Säure der Gänsegalle, für welche Heintz und Wislicenus den Namen *Taurochenocholsäure* vorschlagen, sich in analoger Weise spaltet wie die Taurocholsäure, müfste ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{58}H_{49}NS_2O_{12}$ ausgedrückt werden, da $C_{58}H_{49}NS_2O_{12} + 2HO = C_{54}H_{44}O_8 + C_4H_7NS_2O_6$. Die durch Analyse des Natronsalzes gefundenen Zahlen stimmen indessen zu wenig mit der nach dieser Annahme berechneten Formel des Natronsalzes, um, wie diefs Heintz und Wislicenus selbst anerkennen, als Beweise dafür gelten zu können.

Schlofsberger (1) fand in der frischen, dickflüssigen, rothgelben und neutralen Galle eines Känguruh (Halmaturus) 14,13 pC. feste Stoffe und 85,87 pC. Wasser. Erstere enthielten 4,34 Schleim mit Farbstoff, 1,09 Cholesterin und Fett und 7,59 gallens. Salze. Die gallens. Salze, deren Base vorwiegend Natron war, lieferten nur 2,47 pC. Schwefel, wonach die Galle des Känguruh an Taurocholsäure etwas ärmer als die Ochsengalle ist.

Nach der Angabe von Valentiner (2) läfst sich aus Gallensteinen, aus der Galle, ferner aus der Leber von Icterischen durch Behandeln mit Chloroform eine krystallinische Substanz isoliren, verschieden von den bisher be-

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 244; N. Jahrb. Pharm. XII, 4; Chem. Centr. 1859, 606; J. pr. Chem. LXXVII, 500. — (2) Aus Günzburg's Zeitschr. N. F. I, 46 in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CII, 151.

kannten Gallenfarbstoffen, aber übereinstimmend in allen Eigenschaften mit dem Hämatoïdin. Nach Entfernung der in Chloroform löslichen Farbstoffe zeige die noch dunkelgrün gefärbte Galle nicht mehr die Reaction auf Gallenfarbstoffe mittelst Salpetersäure. E. Brücke (1) zeigt nun, dafs man durch Schütteln von Galle mit Chloroform in der That einen krystallinischen Körper erhält, welcher nach dem Verdunsten des Chloroforms und Waschen mit Alkohol und Aether als ziegelrothes Pulver zurückbleibt. Die mit Chloroform erschöpfte Galle zeigt indefs, im Widerspruch mit Valentiner's Angabe, den Farbenwechsel mit Salpetersäure noch sehr schön. Die rothen Krystalle lösen sich (wie das Hämatoïdin) im Ammoniak. Salzsäure fällt aus dieser Lösung gelbbräunliche amorphe Flocken, welche nach dem Auswaschen mit Wasser sich gegen Reagentien ganz wie Biliphaeïn verhalten (2). Die alkalische Lösung nimmt an der Luft Sauerstoff auf, indem sie, unter Bildung von Biliverdin, grün wird. Das amorphe Biliphaeïn wird, in Chloroform gelöst, nach dem Verdunsten des letzteren wieder krystallinisch. Das Biliverdin ist in Chloroform unlöslich. Man hat somit in dem Chloroform ein Mittel, das Biliphaeïn rein darzustellen; einem Gemenge beider Farbstoffe läfst sich auch das Biliverdin durch Weingeist entziehen, worin das Biliphaeïn schwer löslich ist. Reines Biliverdin erhält man durch Stehenlassen der Auflösung des krystallinischen Biliphaeïns in kohlens. Natron an der Luft, Fällen mit Salzsäure und Behandlung des ausgefällten Farbstoffs mit Chloroform. Galle.

G. H. Meissner (3) hat nachgewiesen, dafs der Schweifs nach dem Genufs von Benzoësäure Hippursäure enthält. Er hat aufserdem die Gesammtmenge des Schweifs.

(1) Wien. Acad. Ber. XXXV, 13; J. pr. Chem. LXXVII, 22; Chem. Centr. 1859, 248; Rép. chim. pure I, 475. — (2) Vgl. Heintz in Jahresber. f. 1851, 605. — (3) Aus dessen Dissertation : de sudoris secretione, Leipzig 1859, in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CV, 3.

Schweifses unter verschiedenen Umständen bei Gesunden und Kranken, sowie den Gehalt an Harnstoff und Chlor bestimmt. Bezüglich der erlangten Resultate verweisen wir auf die Abhandlung.

Harn. H. Schiff (1) fand in dem neutral reagirenden Harn der *Testudo tabulata* 1,53 pC. Harnstoff neben Hippursäure und Harnsäure, aufserdem, an Kalk, Magnesia und Alkalien gebunden, Salzsäure und Schwefelsäure, aber nur Spuren von Phosphorsäure. Der feste Rückstand des Harns, dessen spec. Gew. 1,009 bis 1,012 war, betrug 3,3 pC. und gab 41 pC. Asche.

W. Kühne und W. Hallwachs (2) haben bereits 1857 eine Reihe von Versuchen an fleischfressenden Thieren (Hunden und Katzen) angestellt, um der Erklärung der Bildung der Hippursäure aus Benzoësäure näher zu kommen. Sie fanden, dafs neutrales benzoës. Natron (welches in den Harn als hippurs. Natron übergeht) in Quantitäten, welche 1 bis 4 Grm. Benzoësäure entsprechen, in die Jugular- und Crural-Venen injicirt, in dem Harn wieder als Benzoësäure (mit äufserst geringen Mengen von Hippursäure) auftritt, was beweist, dafs im Allgemeinen das Blutgefäfssystem nicht der Ort der Umwandlung der Benzoësäure ist. Um zu ermitteln, ob schon auf den ersten Wegen, also im Duodenum, durch den Zuflufs der Galle Hippursäure gebildet werde, wurde bei einem Hunde durch eine Gallenfistel der Zuflufs der Galle in den Darm verhindert und ihm theils Benzoësäure, theils benzoës. Natron eingegeben. Der Harn enthielt dann in allen Fällen Hippursäure und keine Spur Benzoësäure. Ebenso fand sich in dem Darminhalt eines Hundes, der eine Stunde vor dem Tode 2 Grm. Benzoësäure erhalten hatte, nur Ben-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 368; J. pr. Chem. LXXVIII, 192. — (2) Nachrichten der Univ. und der K. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen 1857, Nr. 8 (Mai 11), 129; vgl. auch Jahresber. f. 1857, 565 u. 587 f.; f. 1858, 246.

zoësäure, aber keine Hippursäure vor, woraus sich ergiebt, dafs sich die letztere auch nicht im Darmkanal erzeugt. Um zu ermitteln, ob die Umwandlung der Benzoësäure im Leberkreislaufe stattfinde, wurde einer Katze die ganze Leber sammt dem Ductus choledochus nebst allen zu- und abführenden Gefäfsen unterbunden und dem Thier 2 Grm. Benzoësäure als Natronsalz gegeben. Der Harn, nach dem in 5, 7 oder 10 Stunden eingetretenen Tode des Thieres untersucht, enthielt keine Hippursäure, dagegen viel Benzoësäure, was beweist, dafs die Benzoësäure bei Ausschlufs des Leberkreislaufes unverändert in den Harn übergeht. Wenn demnach die Benzoësäure nur innerhalb des Blutes bei Gegenwart von Gallenbestandtheilen (Bedingungen, die im Gefäfssystem der Leber vorhanden sind) zu Hippursäure werden kann, so mufste nach gleichzeitigen Injectionen von Benzoësäure oder benzoës. Natron mit Galle der Harn Hippursäure enthalten. In der That fanden Kühne und Hallwachs reichlich Hippursäure im Harn, wenn dem Blut etwa 2 Grm. Benzoësäure und 30 CC. schleimfreier Galle zugeführt wurden. Nimmt man im Verhältnifs zur Benzoësäure zu wenig Galle, so enthält der Harn neben Hippursäure auch Benzoësäure. Der Hippursäuregehalt des Harns zeigt sich eben so wohl bei der Injection von glycochols. Natron (neben benzoës. Natron), als von einer wässerigen Glycocolllösung, woraus sich ergiebt, dafs innnerhalb des Blutes im lebenden Körper eine einfache Verbindung von Benzoësäure mit Glycocoll zu Hippursäure möglich ist. Durch Digestion von Benzoësäure mit Galle oder glycochols. Natron erhält man keine Hippursäure. Harn.

J. B. Enz (1) fand in Harnsteinen eines Ochsen in 100 Th. 73,7 kohlens. Kalk, 7,0 kohlens. Magnesia, 2,3 phosphors. Kalk, 13,8 thierische Materie und 3,2 Wasser. Harnsteine.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 184.

J. Cloquet (1) theilt die Beschreibung von steinigen Concretionen mit, welche von Scheurer-Kestner in der Blase eines Schweines beobachtet worden sind. Sie waren in der Zahl von mehr als 200 auf der Schleimhaut der Blase gruppenweise vertheilt und wahrscheinlich nicht in der Blase selbst, sondern in den Nieren entstanden. Nach der Analyse von Scheurer-Kestner enthielten sie in 100 Th. kohlens. Kalk 95,40, Kieselsäure 1,20 und organ. Materie 2,92.

Schleimsteine.

H. Hahn (2) hat Schleimsteine (Chondroïten) eines Pferdes untersucht. Sie waren zum Theil von beträchtlicher Gröſse, braun, hornartig, aus concentrischen Schichten gebildet und enthielten nach seiner Angabe in 100 Th. 11,88 Wasser, 6,08 phosphors. Kalk, 8,33 Schleimstoff, 68,43 hornartiges und 2,58 elastisches Gewebe.

Verschiedene pathologische Flüssigkeiten.

Bezüglich Gannal's (3) Untersuchung hydropischer Flüssigkeit, in welcher er einen eigenthümlichen, als *Hydropsin* bezeichneten Eiweiſskörper gefunden zu haben glaubt, Bödeker's Untersuchung von Eiter (4) und des Inhaltes von Ovariencysten (5) verweisen wir auf die Abhandlungen.

Eierschalen.

Roussin (6) hat Versuche über die Assimilation isomorpher Substanzen an Hühnern angestellt. Die einige Tage vor der Legezeit isolirten Hühner wurden mit gekochten Kartoffeln und Hafer gefüttert, welchen die nachstehend bezeichneten Substanzen beigemischt waren, die dann in der Schale der gelegten Eier aufgesucht wurden. Natürlicher, sehr fein gepulverter kohlens. Baryt wird in

(1) Compt. rend. XLVIII, 357. — (2) Arch. Pharm. [2] XCVIII, 22. — (3) Aus d. Gaz. méd. de Paris in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CVI, 8. — (4) Aus Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rat. Med. [3] VII, 145 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CVI, 147. — (5) Aus Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rat. Med. [3] VII, 149 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CVI, 147. — (6) Bullet. de la soc. chim. de Paris, séance du 15 Avril 1859.

so merklicher Quantität assimilirt, daſs von einer einzigen Schale 0,32 (Grm.?) schwefels. Baryt erhalten wurde. Auch Strontian wird aufgenommen und findet sich in noch gröſserer Menge in der Schale. Von allen Oxyden wird aber die Magnesia in gröſster Menge assimilirt, in der Art, daſs mehrere Schalen $^{1}/_{8}$ ihres Gewichtes an kohlens. Magnesia enthielten. Thonerde wird nicht aufgenommen. Kohlens. Manganoxydul läſst sich nach dem Legen von 7 bis 8 Eiern in dem letzten Ei leicht nachweisen, Manganoxyd wird dagegen nicht assimilirt, eben so wenig Eisenoxydhydrat. Kohlens. Eisenoxydul geht in beträchtlicher Menge in die Schale über. Bleioxyd wird anfangs langsam, dann bei Gewöhnung in solcher Menge assimilirt, daſs man aus einer einzigen Schale ein sichtbares Bleikorn erhalten kann. Auch Kupfer wird aufgenommen, wiewohl nur in sehr geringer Menge, niemals aber Antimon. Roussin folgert hieraus, daſs die nach ihrer molecularen Anordnung isomorphen Substanzen auch vom physiologischen Gesichtspunkt aus isomorph seien. Auch die in dem Eiweiſs und dem Eigelb enthaltenen alkalischen Chlormetalle lassen sich, nach Roussin's Versuchen, durch alkalische Jodüre und Bromüre ersetzen. Jod und Brom finden sich dann in dem flüssigen Theil des Ei's in so beträchtlicher Menge, daſs Roussin vermuthet, der gröſsere Theil derselben trete in der Legezeit der Hühner auf diesem Wege aus. Jod und Brom scheinen sich gleichmäſsig in dem Eiweiſs und Eigelb zu vertheilen und das Ei selbst erlangt durch diese Körper keinen fremdartigen Geschmack. Mit der Zunahme des Jods und Broms in dem flüssigen Theil des Ei's vermindert sich aber die Kalkhülle und verschwindet endlich ganz, so daſs die Eier nur von einer häutigen Membran umgeben sind. Da die mit Jod- und Bromkalium gefütterten Hühner in Freiheit lebten, so scheint durch diese Salze die Assimilation des kohlens. Kalks verhindert zu werden. Zusatz von arsens. Kalk zur Nahrung veranlaſste Eierschalen.

Eierschalen. zwar den Tod mehrerer Hühner, jedoch wurde Arsen in den Schalen gefunden.

Nach Versuchen von W. Wicke (1) ist der grüne oder bläuliche Farbstoff der Eischalen von *Sylvia phoenicurus* L., *Turdus musicus* L. und *Corvus corone* L. u. s. w. identisch mit Biliverdin, dem grünen Farbstoff der Galle. Die braunrothen Eischalen von *Falco tinunculus* L. und *Buteo vulgaris* B. und wahrscheinlich die rothen Flecke der Eier vieler kleinen Singvögel enthalten den braunen Gallenfarbstoff (Cholepyrrhin), welcher durch Mineralsäuren grün wird. Selbst Eier, welche weder grün noch braun gefärbt sind, liefern Flocken von Biliverdin; nur die blafsgelben Eier der Cochinchinesischen Hühner sind frei davon. Wicke läfst es unentschieden, ob der Farbstoff mit dem kohlens. Kalk der Schale blofs gemengt oder chemisch verbunden ist. Der Ansicht, dafs die Färbung der Eier von Blutfarbstoff herrühre, widerspricht die Thatsache, dafs in dem Farbstoff keine Spur Eisen nachweisbar ist und dafs die Färbung der Eier nicht in dem Eileiter, sondern erst in der Cloake stattfindet, wo der Farbstoff der Galle nicht fehlt.

Muschelschalen. Nach S. Cloëz (2) enthalten die Schalen der *Lingula anatina* aufser einer stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Substanz eine reichliche Menge von phosphors. und nur wenig kohlens. Kalk, während letzterer in den festen Hüllen der Mollusken gewöhnlich vorherrscht. 100 Th. der bei 100° getrockneten Schalen enthalten nach der Analyse von Cloëz : 45,20 organ. Materie, 6,68 kohlens. Kalk, 42,29 phosphors. Kalk, 3,85 phosphors. Magnesia, 1,98 phosphors. Eisenoxyd und Spuren von Kieselerde. Die organische Substanz verhält sich gegen Säuren und Alkalien ähnlich dem Chitin, nur löst sie sich leichter als dieses in Salzsäure; in kochender Kalilauge ist sie fast ganz unlöslich.

(1) Aus den Ber. d. Göttinger Soc. d. Wissensch. in Instit. 1859, 241. — (2) Instit. 1859, 240.

Analytische Chemie.

Optische Analyse.

Kirchhoff (1) hat eine vorläufige Notiz bezüglich einer von ihm und Bunsen ausgeführten Untersuchung über die Spectra farbiger Flammen veröffentlicht, wonach ein neues Hülfsmittel für die Erkennung der in Lichtquellen vorhandenen Substanzen durch Spectralbeobachtungen gegeben ist. Diese neue Art der Analyse gründet sich auf die Beachtung gewisser heller oder dunkeler Linien in dem Spectrum, welche für den Gehalt der Lichtquelle an einer bestimmten Substanz characteristisch sind oder bei einem solchen Gehalt durch das Zwischenbringen einer bestimmten gefärbten Flamme zwischen die Lichtquelle und das Prisma hervorgerufen werden können. Wir führen aus Kirchhoff's Mittheilung hier zunächst nur noch an, daſs aus diesen Untersuchungen ein Gehalt der Sonnenatmosphäre an Natrium und an Kalium hervorgeht, Lithium aber in derselben zu fehlen scheint. Wir kommen im nächsten Jahresbericht auf die 1860 veröffentlichte ausführliche Abhandlung Kirchhoff's und Bunsen's zurück.

(1) Berl. Acad. Ber. 1860, 662; Pogg. Ann. CIX, 148; Dingl. pol. J. CLVI, 82; Chem. Centr. 1860, 387; Ann. ch. phys. [3] LVIII, 254; N. Arch. ph. nat. VIII, 54; Phil. Mag. [4] XIX, 195; Sill. Am. J. [2] XXIX, 423. An frühere Beobachtungen Foucault's ist in Ann. ch. phys. [3] LVIII, 476; N. Arch. ph. nat. VIII, 55; Phil. Mag. [4] XIX, 194 erinnert worden.

Anwendung des Löthrohrs in der Analyse.

Nach Untersuchungen von R. Bunsen (1) kann man mittelst der von ihm angegebenen Brennervorrichtung, in welcher Leuchtgas ohne rufsende und leuchtende Flamme verbrennt, nicht nur alle Reactionen, zu denen man sonst eines Löthrohrs bedarf, viel sicherer und leichter hervorbringen, sondern auch die Gegenwart und näherungsweise selbst die Menge von Stoffen erkennen, die mit Hülfe des Löthrohrs entweder gar nicht, oder nur auf umständlichem Wege gefunden werden können. Bringt man auf den Trägern der von Bunsen beschriebenen Gaslampe einen conischen (oben 30^{mm}, unten 55^{mm} weiten) Schornstein von Eisenblech unbeweglich in der Art an, dafs sich die Brennerröhre in der Axe des Schornsteins befindet und 45^{mm} unterhalb der oberen Mündung desselben endigt, so erhält man bei richtig gestelltem Hahn — in der Weise, dafs die Spitze des dunkeln Theils der Flamme (welcher das zuströmende, mit Luft gemischte, nicht brennende Gas enthält) genau in die Ebene der oberen Schornsteinöffnung fällt — eine Flamme von völlig constanten Dimensionen, die unbeweglich, in ihren Theilen scharf begrenzt ist und sich jederzeit in ganz gleicher Beschaffenheit herstellen läfst. An dem brennenden Flammenkegel, welcher selbst bei schwachem Tageslicht kaum sichtbar ist, läfst sich der *äufsere*, etwas intensiver blaugefärbte, von dem *inneren Mantel* unterscheiden. Um die in der Gröfse eines halben Hirsekorns anzuwendenden Proben der Flammenwirkung auszusetzen, werden dieselben an das befeuchtete Oehr von nur 0,145^{mm} dicken Platindrähten angeschmolzen, welche letztere ihrerseits in ausgezogenen Glasröhren befestigt sind, die an einem geeigneten Halter sich senkrecht und wagerecht verschieben lassen. Die Temperatur, welche

(1) Ann. Ch. Pharm. CXI, 257; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 491; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 35; Phil. Mag. [4] XVIII, 513; Rép. chim. pure I, 585; Sill. Am. J. [2] XXIX, 114 (vgl. Gibbs' Bemerkungen daselbst 117).

mit der beschriebenen Flamme hervorgebracht werden kann, berechnet Bunsen in der von ihm *Schmelzraum* genannten Region (wo das Leuchtgas gerade die zu seiner Verbrennung nöthige Menge Luft beigemengt enthält) durchschnittlich auf 2300° C. Um diesen (im äufseren Flammenmantel, einige Millimeter über und unter der Spitze der inneren dunkeln Flamme liegenden) auf 2300° erhitzten Theil des brennenden Gases ausfindig zu machen, steckt man ein kleines stearinirtes Photometerdiaphragma von Zeichenpapier als Lichtschirm auf den (oben erwähnten) Halter und bringt das gegen 4 Mm. senkrecht aufgebogene Ende des Platindrahts in der Flamme zum Glühen, wodurch das Diaphragma so stark beleuchtet wird, dafs der nicht stearinirte Theil desselben auf der der Lampe abgekehrten Fläche dunkel auf hellem Grunde erscheint. Beleuchtet man nun diese abgekehrte Fläche gleichfalls und zwar mittelst einer constanten, möglichst entfernt stehenden Lichtquelle so stark, dafs der dunkle Fleck auf weifsem Grunde gerade verschwindet und führt man dann den stets auf einer gleich langen Strecke glühend erhaltenen Draht an eine andere Stelle der Flamme, so läfst sich sogleich erkennen, ob die Glühhitze dieser Stelle gröfser oder geringer ist, als an der zuerst vom Draht eingenommenen Stelle. In ersterem Falle erscheint der Fleck des Diaphragmas dunkel auf hellem Grunde, im anderen Falle hell auf dunkelem Grunde. — Der äufsere Rand des Schmelzraums wirkt als Oxydationsflamme, der innere als Reductionsflamme. Um mittelst der Flamme im Schmelzraum die Flüchtigkeit von Stoffen bei 2300° zu beobachten und ihrer Gröfse nach zu schätzen, schmilzt man von der zu prüfenden Substanz an den Platindraht eine Perle, die man durch Hinzufügen neuer Substanz oder durch Verdampfen in der Flamme gerade so grofs macht, dafs der kleinere unter dem Mikroscop gemessene Durchmesser 1 Mm. beträgt, bringt sie dann mittelst des Halters in den Schmelzraum und zählt mit Hülfe eines Pendels oder eines Metronomen

Anwendung des Löthrohrs in der Analyse.

Anwendung des Löthrohrs in der Analyse.

die Secunden, welche verfliefsen, bis sie verdampft ist. Der Zeitpunkt, wo diefs der Fall ist, giebt sich gewöhnlich durch eine so plötzliche Farbenveränderung der Flamme zu erkennen, dafs er bis auf $^1/_2$ Secunde genau beobachtet werden kann. Von der Flüchtigkeit des kohlens. Natrons als Einheit ausgehend, ermittelte Bunsen für den Grad der Flüchtigkeit anderer Substanzen bei gleichgrofsem Volumen die Zahlen:

Schwefels. Natron	0,77	Chlornatrium	6,57
„ Lithion	0,89	Chlorlithium	8,96
„ Kali	1,21	Chlorkalium	15,33
Kohlens. Natron	1,00	Borsäure	0,84
„ Lithion	1,70	Bors. Natron	1,02
„ Kali	2,80	Phosphorsäure	23,00
		Zweib. phosphors. Natron	0,12

Alle diese Stoffe sind mithin bei 2300° leicht und vollständig flüchtig. Andere verlieren unter denselben Verhältnissen nur einzelne Bestandtheile und hinterlassen einen nicht mehr flüchtigen Rückstand. So verlieren schwefels. Baryt, -Strontian und -Kalk einen Theil der Schwefelsäure und werden alkalisch; auch Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium und viele andere Chlormetalle werden in basische Verbindungen verwandelt. Aus den alkalischen Silicaten verflüchtigen sich bei 2300°, also bei einem Hitzgrade, welcher viel niedriger ist als die Temperatur der ausfliefsenden Lavagesteine, erhebliche Mengen von Kali und Natron. — Auch zu anderen Löthrohrreactionen, wie namentlich zur quantitativen Bestimmung des Natrons neben Kali und Lithion, läfst sich die Flamme benutzen. Zur blofsen Erkennung des Natrons in seinen flüchtigen Salzen genügt es, eine kleine Perle davon in den Schmelzraum zu bringen und einen Krystall von saurem chroms. Kali mit dem von der Perle ausgehenden Lichte zu beleuchten. Das Salz erscheint dann vollkommen farblos, durchsichtig und demantglänzend. Schärfer und zu annähernden Mafsbestimmungen geeignet wird die Reaction, wenn man ein etwa 1 Quadratcentimeter grofses, mit

Quecksilberjodid bestrichenes Papier auf einem verschiebbaren, am Schornstein befestigten Halter aufstellt. Bringt man die kleinste Menge einer Natronverbindung in den Schmelzraum, so färbt sich das rothe Papier weifs, mit einem schwachen Stich ins Fahlgelbe. Der grellste Contrast dieses Farbenwechsels tritt ein, wenn man das Papier durch den dicht vor der Perle glühenden Draht allein beleuchtet und diesen dann so in die Flamme schiebt, dafs die Perle allein in den Schmelzraum gelangt. Kali, Lithion und Kalk verhindern diese Reaction nicht. Ist die Natronverbindung in Wasser gelöst, so plattet man das Oehr des haarförmigen Platindrahts zu einem Ring aus, auf welchem man einen Tropfen der Flüssigkeit vorsichtig verdunstet. Bei Lösungen von verschiedener Concentration ist die Zeitdauer, während welcher der Farbenwechsel des Papiers beobachtet wird, der Concentration der angewandten Lösung proportional. Bei Flüssigkeiten, in welchen auf dieselbe Menge Kochsalz 1, 2 und 4 Th. Wasser vorhanden waren, dauerte der Farbenwechsel 1, 2 und 4 Secunden. Die Reaction ist so empfindlich, dafs man damit noch $^{4}/_{10000}$ Milligrm. Kochsalz sicher nachweisen kann. — Flüchtige Kaliverbindungen erzeugen, in den Schmelzraum gebracht, eine blauviolette Färbung, die schon durch kleine Mengen von Natron vollständig verdeckt wird. Betrachtet man in diesem Fall die Flamme, wie Cartmell (1) angegeben hat, durch ein tiefblau gefärbtes Kobaltglas, so erkennt man die kleinste Menge von Kali, je nach der Dicke des Glases an einer violetten oder ponceaurothen Farbe. Da alle Substanzen, welche die Lampenflamme leuchtend machen, also auch die mit Kohlenausscheidung verbrennenden organischen Stoffe, dieselbe violette Färbung geben, so müssen diese vor dem Versuch durch Erhitzen beseitigt werden. Auch darf man die von der Oberfläche des

Anwendung des Löthrohrs in der Analyse.

(1) Jahresber. f. 1858, 601.

Anwendung des Löthrohrs in der Analyse.

glühenden, die Probe tragenden Platindrahtes ausgehenden, ebenfalls violetten und rothen Strahlen nicht mit der eigentlichen Kalifärbung verwechseln, welche daran kenntlich ist, daſs sie sich von der Perle aus nach der Spitze der Flamme emporzieht. $^{2}/_{10000}$ eines Milligrms. Chlorkalium lassen sich in dieser Weise noch deutlich nachweisen. Bezüglich der Erkennung von Lithion neben Kali und Natron durch Betrachtung der gemeinschaftlichen Flammenfärbung dieser Basen neben einer reinen Kaliflamme durch eine Schicht Indiglösung, erwähnt Bunsen, daſs die Unterscheidung noch sicherer gelinge, wenn man die *Folge der Farbenveränderungen* beobachtet, welche jede der neben einander erzeugten Flammen dadurch erleidet, daſs man deren Strahlen durch allmälig immer dicker werdende Schichten einer Indiglösung zum Auge gelangen läſst. Man erreicht dieſs am besten durch ein 40^{mm} hohes, aus Spiegelplatten zusammengesetztes Hohlprisma, dessen Hauptschnitt ein Dreieck bildet, mit zwei Seiten von 150^{mm} und einer von 35^{mm} Länge. Die Indiglösung enthält auf 1 Th. Indig, in 8 Th. rauchender Schwefelsäure gelöst, 1500 bis 2000 Th. Wasser. Man führt das Prisma in horizontaler Richtung in der Art dicht vor dem Auge vorbei, daſs die Strahlen der beobachteten Flammen immer dickere Schichten des auslöschenden Mediums durchlaufen müssen. Die in den Schmelzraum gebrachten Alkaliverbindungen geben dann folgende Flammenfärbungen: *1*) Chemisch-reines *Chlorcalcium* eine gelbe Flamme, die schon bei sehr dünnen Schichten der Indiglösung durch einen Anflug von Violett in das Blau der ursprünglichen Lampenflamme übergeht. *2*) *Chlornatrium*, ebenso. *3*) *Kohlens. Kali* oder *Chlorkalium* erscheint himmelblau, dann violett und endlich selbst noch durch die dicksten Schichten der Lösung intensiv carmoisinroth. Beigemengte Kalk- und Natronverbindungen ändern diese Reaction nicht. *4*) *Kohlens. Lithion* oder *Chlorlithium* geben eine carminrothe Flamme, die mit zunehmender Dicke der

auslöschenden Schicht immer schwächer wird und schon lange vorher völlig verschwindet, ehe die dickste Schicht des auslöschenden Mediums vor das Auge gelangt. Kalk und Natron sind ebenfalls ohne Einfluſs auf diese Reaction. Da unter den Lithiumverbindungen die genannten die intensivste Flammenfärbung zeigen, so braucht man nur die Stelle des Prismas, wo die vollkommene Auslöschung stattfindet, durch eine schwarze Marke zu bezeichnen, um oberhalb dieser Marke eine Reihe von Schichten zu erhalten, welche nur rothe Kalistrahlen und niemals rothe Lithionstrahlen durchlassen können. Dieser Theil des Prisma's wirkt daher gegen Kali- und Natronverbindungen wie ein dickes Kobaltglas und macht ein solches entbehrlich. 5) *Lithion*, welches einem *Kalisalze* beigemengt ist, erkennt man dadurch, daſs man eine Probe davon in den Schmelzraum bringt und die Flamme mit einer im gegenüberliegenden Schmelzraum erzeugten reinen Kaliflamme vergleicht. Bei dünnen Schichten der auslöschenden Lösung erscheint die lithionhaltige Flamme röther als die reine Kaliflamme; bei etwas dickeren Schichten werden die Flammen endlich gleich roth, wenn das Verhältniſs des Lithiums zum Kali sehr gering ist; herrscht Lithion in der Probe vor, so nimmt die Intensität der roth gewordenen lithionhaltigen Flamme bei dickeren Schichten merklich ab, während die reine Kaliflamme dadurch fast gar nicht geschwächt wird. In Kalisalzen kann man so noch einige Tausendstel Lithion entdecken. Natron ist hierauf ohne Einfluſs. — Alle diese Reactionen gelingen nur mit solchen Verbindungen leicht, welche bei 2300° schon einen hinlänglichen Grad von Flüchtigkeit besitzen; mit Silicaten treten sie oft bei einem Gehalt von 3 bis 4 pC. Alkali nicht unmittelbar ein, wohl aber, wenn man dieselben mit kali- und natronfreiem Gyps im Schmelzraum erhitzt, wobei sich kiesels. Kalk und flüchtiges schwefels. Alkali bildet, welches die Färbungen der Flamme hervorbringt. Vergleicht man die Reactionen einer Probe,

Anwendung des Löthrohrs in der Analyse.

Anwendung des Löthrohrs in der Analyse.

sowohl vor wie nach dem Zusatz von etwas Gyps, mit dem Verhalten einer Reihe von Silicaten, deren Alkaligehalt bekannt ist, so gelingt es, die verschiedenen alkalihaltigen Silicate, z. B. die einzelnen Glieder der Feldspathfamilie, nicht nur zu unterscheiden, sondern auch in fast mikroscopischen Splittern den relativen Kali-, Natron- und Lithiongehalt annähernd zu bestimmen. Um z. B. Orthoklas und seine Varietäten Adular und Sanidin, Leucit, Labradorit, Albit und Oligoklas, Anorthit, Nephelin, Hauyn und Lasurstein, Petalith, Triphan und Lepidolith zu unterscheiden, theilt man dieselben in zwei Gruppen, deren eine lithionhaltig, die andere lithionfrei ist. Man ermittelt zuerst, welcher dieser Gruppen das zu bestimmende Silicat angehört, indem man es mit Gyps an einem Punkte des Schmelzraumes, eine Perle von kohlens. Kali an dem gegenüberliegenden Punkte erhitzt und die beiden Flammen durch das Indigprisma betrachtet. Ist die Probe lithionhaltig, so erscheint ihre Flamme an der Stelle des Prisma's, wo die Natronfärbung verschwunden ist, roth gegen die noch kornblumenblaue Kaliflamme; bei dickeren Indigschichten nimmt das Roth der Lithionflamme an Intensität allmälig ab, während das Kornblumenblau der Kaliflamme durch Violett in Roth übergeht, welches in seinem Farbenton bei einer gewissen Dicke der Indigschicht der Färbung der Lithionflamme völlig gleich wird. Zeigt sich bei dieser Prüfung kein Lithion, so gehört das Mineral der ersten, andernfalls der zweiten Gruppe an. Zur Erkennung der einzelnen Fossilien der ersten Gruppe vergleicht man sie nach ihrem relativen Gehalt an Kali und Natron untereinander. Bunsen bedient sich hierzu der nachstehenden, nach dem Natrongehalt geordneten Reihe von Fossilien von bekanntem Alkaligehalt:

in 100 Th.	1. Lasurstein	2. Nephelin	3. Albit	4. Orthoklas	5. Sanidin	6. Labradorit	7. Anorthit	8. Leucit
NaO	9,09	15,44	10,06	7,08	4,0	2,55	1,13	—
KO	—	4,94	—	7,03	8,0	1,06	0,62	22

Man glüht diese Silicate und bewahrt sie, gepulvert und mit den Nummern bezeichnet, als Löthrohrreagentien in kleinen Gläschen auf. Bringt man eins derselben sammt den zu untersuchenden Proben mit oder ohne Gyps gleichzeitig dergestalt einander gegenüber in den Schmelzraum der Flamme, dafs aufser den Proben selbst noch *kleine gleichlange Drahtenden* sich im Glühen befinden, so erscheint das vor der Flamme aufgestellte Jodquecksilberpapier mehr oder weniger gebleicht. Entfernt man die Probe aus der Flamme und zeigt sich dabei auf dem Papier ein merklicher Uebergang nach Roth, so enthält dieselbe mehr Natron, als das zur Vergleichung benutzte Silicatreagens; wird das Papier dagegen merklich weifser, so findet das Gegentheil statt. Indem man in dieser Weise ermittelt, zwischen welche benachbarte Silicatreagentien die Reaction fällt, findet man den Natrongehalt bis auf wenige Procente richtig. Man mufs aber hierbei die zu vergleichenden Proben nach dem Augenmafse in möglichst gleichen Mengen anwenden und sorgfältig darauf achten, dafs die in der Flamme befindlichen Platindrähte auf gleiche Längen hin glühen und die beiden Natronflammen gleiche Gröfse und Gestalt haben. Vor Allem ist das Auge daran zu gewöhnen, die verschiedene Helligkeit ein und derselben Farbennüance nicht zu verwechseln mit den von den Helligkeitsveränderungen wohl zu unterscheidenden Farbenveränderungen. Da das Auge für die Unterschiede der intensiveren Bleichungen des Jodquecksilberpapiers nicht mehr empfindlich ist, so mufs man, wo es sich um diese handelt, letzteres noch aufserdem durch eine Kerzenflamme so stark erleuchten, dafs die Natronflamme mit diesem fremden Licht eine dem Roth näher stehende, eben noch weifs erscheinende Färbung hervorbringt. — Eine eben so genaue quantitative Löthrohrprobe wie für Natron giebt es für Kali nicht. Es genügt indessen für alle Zwecke, eine *geringe*, eine *starke* und eine *sehr starke* Kalireaction zu unterscheiden, wobei man am

Anwendung des Löthrohrs in der Analyse.

Anwendung des Löthrohrs in der Analyse.

besten die Flamme des Oligoklases, des Orthoklases und des Leucits, die man mit Gyps neben der Probe im Schmelzraum erhitzt, zur Vergleichung benutzt. Man bringt die Proben, wie bei der Natronprüfung, so in den Schmelzraum, dafs die gefärbten Flammen, mit bloßen Augen betrachtet, gleiche Gröfse und Gestalt haben. Die Probe von gröfserem Kaligehalt giebt sich dann durch gröfsere Dimensionen, intensivere Färbung, längere Dauer der rothen Flamme, sowie durch eine schon bei dünneren Schichten der Indiglösung eintretende blaue und violettblaue Färbung zu erkennen. Das Verhalten der als Reagentien dienenden Silicate ist Folgendes :

		Ohne Gyps	Mit Gyps
Lasurstein	1	NaO : 1 mehr als 2.	NaO : 2 mehr als 1.
Nephelin	2	KO : nicht zu erkennen. 1 und 2 schmelzbar.	KO : beide sehr schwach und gleich.
Nephelin	2	NaO : 2 mehr als 3.	NaO : 2 mehr als 3.
Albit	3	KO : nicht erkennbar. 2 und 3 schmelzbar.	KO : 2 mehr als 3.
Albit	3	NaO : 3 mehr als 4.	NaO : 3 mehr als 4.
Orthoklas	4	KaO : nicht erkennbar. 3 und 4 schmelzbar.	KO : 4 stärker als 3.
Orthoklas	4	NaO : 4 mehr als 5.	NaO : 4 mehr als 5.
Sanidin	5	KO : nicht erkennbar. 4 und 5 schmelzbar.	KO : 5 kaum merklich stärker als 4.
Sanidin	5	NaO : 5 mehr als 6.	NaO : 5 mehr als 6.
Labradorit	6	KO : nicht erkennbar. 5 zur Perle schmelzbar. 6 an den Kanten schmelzbar.	KO : 5 mehr als 6.
Labradorit	6	NaO : 6 mehr als 7.	NaO : 6 mehr als 7.
Anorthit	7	KO : nicht erkennbar. 6 an den Kanten schmelzbar. 7 zur Kugel schmelzbar.	KO : kaum erkennbar. 6 mehr als 7.
Anorthit	7	NaO : ungefähr gleich 8.	
Leucit	8	KO : nicht erkennbar. 7 zur Kugel schmelzbar. 8 unschmelzbar.	NaO : 7 mehr als 8. KO : 7 kaum erkennbar. 8 sehr stark.

Dafs Lasurstein (mit 9 pC. Natron) eine stärkere Natronreaction zeigt, als Nephelin (mit 15 pC.), liegt darin, dafs ersterer schon an und für sich Schwefelsäure enthält und daher nur dann mit schwefelsäurefreien Silicaten verglichen werden kann, wenn auch diese zuvor mit Gyps zusammengeschmolzen sind, wo dann die Anomalie verschwindet. Man mufs sich defshalb stets sorgfältig überzeugen, ob die Probe Schwefelsäure, Chlor oder Fluor enthält, welche die Reaction verstärken. Den Schwefelsäuregehalt erkennt man, indem man die mit Soda an einem Platindrähtchen zusammengeschmolzene Probe einige

Zeit in der Reductionsflamme sich selbst überläfst, dann im dunkeln Theil der Flamme erkalten läfst und auf blankem Silberblech prüft. — Zur Auffindung eines der Silicate 1 bis 8 bringt man ein mit dem befeuchteten Platinöhr aufgenommenes Splitterchen in den Schmelzraum und schätzt annähernd die Nummer an der Stärke der Bleichung des Jodquecksilberpapiers; bei vollständiger Bleichung gehört die Probe einer der ersten Nummern an. Je näher aufserdem eine Kerzenflamme dem Jodquecksilberpapier gerückt werden mufs, damit die Bleichung wieder deutlich in Roth übergeht, um so niedriger ist die zur Vergleichung dienende Nummer. — Für lithionhaltige Silicate ist obige Natronscala nicht benutzbar, da die Lithionflamme Strahlen giebt, welche das Jodquecksilber röthen und damit die Natronfärbung etwas verdecken. Man vergleicht defshalb die Lithionsilicate nur unter sich und benutzt hierzu Lepidolith, Petalit und Triphan, deren Alkaligehalt und Verhalten nachstehend angegeben ist : Anwendung des Löthrohrs in der Analyse.

	1a Lepidolith	2a Petalit	3a Triphan
LiO	2,41	3,30	5,47
NaO	0,71	1,19	0,46
KO	8,60	—	0,14.

1a *Lepidolith.* Für sich leicht schmelzbar; mit blofsem Auge in der Oxydationsflamme gelblich-roth, im Schmelzraum und der Reductionsflamme gelb; mit dem Indigprisma starke, mit Gyps noch stärkere Lithionreaction; ziemlich starke Kalireaction, noch stärkere mit Gyps und dem Indigprisma; schwächere Natronreaction als 2a und 3a. Die fluorreichen Varietäten, namentlich mit Gyps, oft stärkere Natronreaction als 2a und 3a. — 2a *Petalit.* Ziemlich leicht unter Aufblähen schmelzbar; keine Kalireaction; schwache Natronreaction, nur mit Gyps stärker als 3a und schwächer als 1a; sonst wie Lepidolith. — 3a *Triphan.* Schmilzt ohne Aufblähen. Nur mit Gyps schwache Natronreaction und zwar schwächer als 2a, dagegen stärkere Lithionreaction als 2a; sonst wie Petalit.

Volumetrische Analyse.

Da die von Mohr (1) als Grundlage der volumetrischen Analyse von Säuren und Alkalien vorgeschlagene Oxalsäure selten von der Reinheit und namentlich dem der Formel $C_2O_3 + 3HO$ entsprechenden Wassergehalt käuflich zu erhalten ist (2), so empfiehlt Pincus (3) die Herstellung einer Normalsalpetersäure mittelst kohlens. Kalk, und zwar im Wesentlichen nach dem Verfahren, welches schon von Grandeau (4) zur volumetrischen Analyse von Säuren angegeben worden ist. Pincus titrirt eine verdünnte reine Salpetersäure mit (kohlensäurefreier) Kalilauge in der Art, daſs gleiche Volumina Säure und Kali sich genau sättigen. Es wird dann eine gewogene Menge (etwa 1 Grm.) von grobgepulvertem isländischem Kalkspath in einer gemessenen und überschüssigen Menge der (mit der Kalilauge gleichwerthigen) Säure unter Erwärmen aufgelöst und dann der Säureüberschuſs durch Zurücktitrirung mit der Kalilauge ermittelt. Man erfährt damit den dem aufgelösten Kalk äquivalenten Volumtheil der Säure und kann danach leicht berechnen, wieviel Wasser der ursprünglichen Säure, wie auch der Kalilauge zuzufügen ist, damit je 1 CC. derselben $^1/_{1000}$ Aeq. jeder anderen Säure oder Base entspricht. Ist die Salpetersäure einmal auf diese Weise richtig gestellt und nach ihr die Kalilauge, so ist es leicht, mit Hülfe letzterer Schwefelsäure, Oxalsäure u. s. w. vollkommen genau zu titriren.

Zur Gehaltsbestimmung von verdünnter Schwefelsäure für alkalimetrische Zwecke empfiehlt C. Kraut (5), ein genau bekanntes Maſs derselben in einem Porcellantiegel über ein bekanntes Gewicht von geglühtem Bleioxyd oder von überschüssigem Kochsalz abzudampfen und den Glührückstand zu wägen. Zur leichteren Herstellung einer

(1) Jahresber. f. 1853, 618. — (2) Vgl. O. L. Erdmann, Jahresber. f. 1858, 243. — (3) J. pr. Chem. LXXVI, 171. — (4) Jahresber. f. 1858, 580. — (5) Arch. Pharm. [2] XCIX, 18.

verdünnten Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt stellt sich Kraut durch Zusammenschmelzen von 2 Th. entwässertem Glaubersalz mit 1 Th. Schwefelsäurehydrat im hessischen Tiegel saures schwefels. Natron dar und ermittelt in dem ausgegossenen und rasch erkalteten Salz ein- für allemal den Gehalt an freier Säure. Volumetrische Analyse.

E. Lenssen (1) findet den Grund, warum mehrere der neuerdings vorgeschlagenen volumetrischen Methoden, wie z. B. Bestimmung von arseniger Säure oder Antimonoxyd durch Chromsäure, unsichere Resultate geben, darin, dafs man die Natur der bei der Umsetzung gebildeten Producte, ob Säure oder Base, nicht genügend beachtete.

Er zerfällt die durch Oxydations- und Reductions-Analysen bestimmbaren Körper in zwei Gruppen, von welchen die eine (SO_2, S_2O_2, Cr_2O_3, SnO, AsO_3, SbO_3, MnO, MoO u. s. w.) die bei der Oxydation in Säuren übergehenden Körper enthält, welche nur in alkalischer Lösung mit solchen Oxydationsmitteln gemessen werden können, welche bei der Umsetzung (wie z. B. Jodlösung) eine starke Säure erzeugen. Die andere Gruppe (FeO, Cu_2O, Hg_2O) umfafst die Basen bildenden Stoffe, welche nur in saurer Lösung durch Oxydationsmittel bestimmt werden können, die ihrerseits bei der Sauerstoffabgabe (wie Uebermangansäure, Chromsäure) ebenfalls Basen erzeugen. Als Ursachen der Unsicherheit des Streng'schen Verfahrens wie anderer ähnlicher, nicht von dem eben angedeuteten Princip ausgehender Bestimmungsmethoden hebt Lenssen hervor, dafs eine Säure die Stabilität einer Base um so mehr erhöhe, je stärker die Säure und je gröfser ihre Quantität (Massenwirkung) ist und dafs in gleicher Weise ein Alkali die Stabilität einer Säure bedinge; ferner wirke das Wasser auf Säuren stets als schwache Base, namentlich bei steigender Menge. Er

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 193.

Volumetrische Analyse.

findet, diefs bestätigend, dafs arsenige Säure in saurer Lösung das übermangans. Kali zu Manganoxyd unter tief braunrother Färbung reducirt; je mehr Säure vorhanden ist, um so weniger zeigt das Chamäleon eine Einwirkung auf die arsenige Säure. Wird aber die Wirkung der Säure durch Zusatz von Wasser abgeschwächt, so nimmt mit der Verdünnung die Oxydirbarkeit der arsenigen Säure zu, niemals ist aber deren vollständige Umwandlung in Arsensäure in saurer Lösung möglich. Antimonoxyd verhält sich unter denselben Umständen der arsenigen Säure ganz analog. Die Oxydation der arsenigen Säure und des Zinnoxyduls in alkalischer Lösung mittelst Jod gelingt dagegen leicht, ebenso die Oxydation von Chromoxyd in Weinsäure und Aetznatron gelöst; da aber die Jodstärkereaction nur in einer Lösung von kohlens. Natron (nicht in ätzendem) auftritt, so ist letzteres Verhalten (des Chromoxyds) für volumetrische Bestimmungen ohne Werth. Zur Zinnbestimmung nach diesem Princip wird die zu untersuchende Zinnoxydulverbindung in Salzsäure und etwa 250 CC. Wasser gelöst und etwa 10 CC. dieser Lösung in der Art mit einem Ueberschufs einer concentrirten Lösung von 1 Th. Seignettesalz und 3 Th. wasserfreiem kohlens. Natron gemischt, dafs die Mischung klar ist und sich kein Zinnoxydul abscheidet. Man fügt dann etwas Stärkekleister zu und titrirt mit Jodlösung.

Fr. v. Kobell (1) empfiehlt die Anwendung des phosphors. Manganoxyds in der volumetrischen Analyse als Ersatz des übermangans. Kali's. Zu seiner Bereitung wird fein geriebener Pyrolusit mit concentrirter Phosphorsäure in einer Porcellan- oder Platinschale bei starker Hitze eingekocht, bis die Masse syrupartig wird und eine

(1) Gelehrte Anzeigen d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. 1859, Nr. 47 u. 48; J. pr. Chem. LXXVI, 415; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 689; Rép. chim. pure I, 554.

tief-violblaue Farbe annimmt. Wenn bei überschüssigem Pyrolusit die Lösung über den Punkt, wo die blaue Farbe eintritt, erhitzt wird, so bildet sich ein basisches, in Wasser nur wenig mit blafsrother Farbe lösliches Salz, das aber durch Erhitzen mit Phosphorsäure wieder die violette Flüssigkeit liefert. Die concentrirte Lösung trübt sich nach einigen Tagen und wird schmutzig carmoisinroth; mit dem sechsfachen Volum Wasser verdünnt hält sie sich aber ähnlich der Chamäleonlösung; sie wird vor dem Gebrauch, wie diese, mit einer Eisenoxydullösung von bekanntem Gehalt titrirt. Als Vorzug der volumetrischen Analyse mittelst phosphors. Manganoxyds hebt Kobell hervor, dafs bei einfacher Bereitungsweise in der Anwendung kein Wechsel der Erscheinung eintrete, möge man die Lösung verdünnt oder concentrirt verwenden. Die Vollendung der Oxydation des Eisens zeige sich durch eine schöne unveränderliche Rosenfarbe der klar bleibenden Flüssigkeit an (1). Volumetrische Analyse.

L. Kieffer (2) hat an Beispielen erläutert, wie, wenn man ein Gemenge zweier Körper hat, welche auf eine Titrirflüssigkeit einwirken, man aus dem Gewicht jenes Gemenges und der zur Vollendung der Reaction nöthigen

(1) Kobell zeigt ferner, dafs die Phosphorsäure zur Characteristik mancher Mineralspecies dienen könne, sofern sie öfters farbige Verbindungen beim Einkochen bis zur Syrupdicke damit bilde. So geben alle Mn_2O_3 oder MnO_2 enthaltenden Manganerze unmittelbar, die andern erst nach Zusatz von etwas Salpetersäure eine violette Flüssigkeit, die durch Eisenvitriol schnell entfärbt wird. Bezüglich des Verhaltens einzelner Mineralien verweisen wir auf Kobell's Angaben. Die meisten Silicate werden beim Schmelzen mit überschüssiger Phosphorsäure aufgelöst und gelatiniren nach der Behandlung mit Wasser. Korund und Aluminate, Carbonate, Phosphate und Fluoride werden vollständig gelöst; Sulfate der alkalischen Erden geben ein Glas, welches beim Lösen in Wasser sich unter Ausfällung der Verbindung zersetzt. Vgl. hiermit die Angaben von Barreswil im Jahresber. f. 1857, 592. — (2) Ann. Ch. Pharm. CX, 185.

Menge Titrirflüssigkeit auf das Gewicht jedes jener beiden Körper schliefsen kann.

Kohlensäure. A. Bauer (1) bedeckt bei Kohlensäurebestimmungen für alkalimetrische Zwecke nach dem Verfahren von Will und Fresenius, behufs einer vollständigeren Trocknung der entweichenden Kohlensäure, die concentrirte Schwefelsäure mit Bimssteinstückchen.

P. Hart (2) beschreibt eine Abänderung des Apparates von Will und Fresenius zur Bestimmung von Kohlensäure, durch welche bei Untersuchung von Kalksteinen die Anwendung von Salzsäure als zersetzender Säure leicht ermöglicht ist.

Kohlensäure u. Schwefelwasserstoff in Mineralwassern. H. Gaultier de Claubry (3) empfiehlt zur Bestimmung der freien (nicht in der Form von zweifach-kohlens. Salzen vorhandenen) Kohlensäure in Mineralwassern, einen Strom (kohlensäurefreier) Luft durch dieselben zu leiten, wodurch die freie Kohlensäure allein ausgetrieben wird, während die zweifach-kohlens. Salze in Lösung bleiben. Enthält das Wasser doppelt-kohlens. Eisenoxydul, so ersetzt man die Luft durch Wasserstoffgas, welches indessen nur so lange hindurchgeleitet werden darf, bis eine beginnende Trübung die Abscheidung und Zersetzung des kohlens. Eisenoxyduls andeutet. Das die Kohlensäure verdrängende Gas durchströmt einen Apparat, in welchem die durch Schwefelsäure getrocknete Kohlensäure durch Kalihydrat absorbirt wird. Die Verdrängung von aufgelöstem Schwefelwasserstoff geschieht in ähnlicher Weise durch einen Strom von Wasserstoffgas.

Schwefel. L. Péan de Saint-Gilles (4) hat das Verhalten einer Auflösung von Schwefelnatrium, von unterschwefligs., schwefligs. und arsenigs. Natron zu einer Jodlösung unter-

(1) Chem. Centr. 1859, 885. — (2) Chem. Gaz. 1859, 174; Dingl. pol. J. CLIII, 148. — (3) Compt. rend. XLVIII, 1049; Rép. chim. pure I, 496. — (4) Ann. ch. phys. [3] LVII, 221.

sucht, um die schon von Filhol (1) beobachtete Erscheinung zu erklären, wonach ein Gemenge von Schwefelnatrium mit kohlens. oder kiesels. Alkali (in einem Mineralwasser) eine gröfsere Menge von Jod bindet, als das Schwefelnatrium für sich. Péan de Saint-Gilles findet, dafs eine Lösung von schwefligs. und von arsenigs. Natron dieselbe Jodmenge verbraucht, gleichgültig ob zweifach-kohlens. Natron zugegen ist, oder nicht. Lösungen von Schwefelnatrium und von unterschwefligs. Natron binden dagegen bei Anwesenheit von zweifach-kohlens. Natron mehr Jod, als für sich, sofern unter diesen Umständen stets etwas Schwefelsäure gebildet werde. Letztere kann bis 7 pC. der ganzen Schwefelmenge enthalten, wenn man die mit dem kohlens. Alkali vermischte Lösung des Schwefelnatriums oder des unterschwefligs. Natrons in die im Ueberschufs bleibende Jodlösung giefst. Jod wirkt bekanntlich auf arsenige Säure in saurer Lösung gar nicht ein; in alkalischer Lösung bildet es Arsensäure. Jodwasserstoffsäure setzt sich mit Arsensäure in arsenige Säure und freies Jod um; arsens. Kali bindet kein Jod. Da ein sulfoxyarsens. Salz durch freie Säure unter Abscheidung von Schwefel und von arseniger Säure zersetzt wird, so wirkt Jod auch auf eine angesäuerte Lösung eines solchen Salzes nicht ein. Neutrales sulfoxyarsens. Kali bindet aber Jod nach der Gleichung : $2(AsO_3S_2, KO) + J_2 = 2KJ + AsO_5 + AsO_3 + S_4$; vermischt man aber die Lösung mit einem zweifach-kohlens. Alkali, so wird noch etwas mehr Jod aufgenommen, als der Gleichung : $AsO_3S_2, KO + KO, HO, 2CO_2 + J_2 = 2KJ + AsO_5 + S_2 + HO + 2CO_2$ entspricht, sofern stets ein Theil (in einem Versuch 6 pC.) des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt wird. Schwefel.

(1) Jahresber. f. 1852, 717.

Schwefel.

Nach Versuchen von Fordos und Gelis (1) ist das übermangans. Kali zur Bestimmung des Schwefels in seinen Sauerstoffverbindungen nicht anwendbar, weil die Oxydation stets unvollkommen bleibt; wenigstens gilt diefs für unterschwefels. und unterschwefligs. Natron, trithions. Kali, schweflige Säure und schwefligs. Natron. Unterschwefels. Natron wird gar nicht angegriffen; unterschwefligs. Natron liefert Schwefelsäure neben einer anderen Säure aus der Reihe der Thionsäuren (Tetrathionsäure), bei einem Verlust an Schwefel von 2 bis 8 pC. Trithions. Kali reducirt das übermangans. Kali in der Kälte nur langsam, in der Wärme rascher; stets bildet sich aber neben Schwefelsäure eine sauerstoffärmere Säure des Schwefels. Leitet man schweflige Säure in eine Auflösung von übermangans. Kali, so entsteht Schwefelsäure neben Unterschwefelsäure; wird die schweflige Säure im gesättigten Zustande oder als schwefligs. Alkali angewendet, so ist die Oxydation fast vollkommen, wie auch schon Péan de Saint-Gilles (2) gefunden hat. Schwefelblumen werden von einer kochenden Auflösung von übermangans. Kali nur äufserst langsam oxydirt und stets wird hierbei ein Theil des nicht oxydirten Schwefels durch den Wasserdampf mit fortgerissen. Leichter erfolgt die Oxydation des Schwefels in der fein zertheilten Form, wie er im Schiefspulver enthalten ist, zu dessen Bestimmung Cloëz und Guignet (3) das übermangans. Kali empfohlen haben. — H. Buignet (4) findet, dafs die 5 At. Sauerstoff, welche das übermangans. Kali abgiebt, von 6 At. schwefliger Säure gebunden werden, oder dafs die schweflige Säure nur $^5/_6$ des zu ihrer völligen Oxydation erforderlichen Sauerstoffs aufnimmt. Aus dem übermangans. Kali entsteht hierbei, unter Schwefelsäurebildung,

(1) J. pharm. [3] XXXVI, 113; im Ausz. Rép. chim. pure I, 588. — (2) Jahresber. f. 1858, 581. — (3) Jahresber. f. 1858, 590. — (4) J. pharm. [3] XXXVI, 122; im Ausz. Rép. chim. pure I, 581.

zuerst Manganhyperoxyd und dieses erzeugt seinerseits mit der schwefligen Säure Unterschwefelsäure, welche vom übermangans. Kali nicht weiter oxydirt wird.

Schaffgotsch (1) ändert die Methode zur Bestimmung der Borsäure von H. Rose (2), welche darin besteht, dafs die wässerige Lösung der Säure mit einem bekannten Gewicht eines kohlens. Alkali's eingedampft und im Glührückstand die Kohlensäure ermittelt wird, dahin ab, dafs er, wenn die Menge der Borsäure innerhalb gewisser Grenzen bekannt ist, das Gewicht des zuzufügenden kohlens. Alkali's so bemifst, dafs auf 2 Aeq. Säure nicht weniger als 1 und nicht mehr als 2 Aeq. Base kommt. In diesem Fall wird beim Glühen alle Kohlensäure ausgetrieben, der Rückstand ist vollkommen gewichtsbeständig und die Kohlensäurebestimmung kann also wegfallen. Zur Vermeidung des starken Aufschwellens und der heftigen Gasentwickelung trägt Schaffgotsch die vorher in einer Platinschale verdampfte und bis zum Aufhören des Knisterns erhitzte Masse portionenweise in den rothglühenden Tiegel ein (3). Borsäure.

Zur Nachweisung des Phosphors bei Vergiftungsfällen bedient sich Scherer (4) des Mitscherlich'schen Verfahrens (5), mit der Abänderung, dafs er den ganzen Apparat zuerst mit Kohlensäure anfüllt, was einfach da- Phosphor.

(1) Pogg. Ann. CVII, 427; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 380. — (2) Jahresber. f. 1850, 588. — (3) Krystallisirtes Borsäurehydrat, $BO_3 + 3HO$, verliert nach Schaffgotsch's Versuchen im Wasserbade nach und nach $^2/_3$ des Wassergehalts und es bleibt das 20,45 pC. Wasser enthaltende Hydrat $BO_3 + HO$. Bei weiterem Erhitzen im Wasserbad verflüchtigt sich dieses letztere Hydrat nach und nach selbst, wefshalb die Menge des entwichenen Wassers aus dem Gewichtsverlust nicht ermittelt werden kann. 0,01 Grm. krystallisirte Säure verschwanden nach $32^3/_4$ Stunden vollständig. Bei wenigen Schüppchen läfst sich das Verschwinden der Säure mittelst der Loupe beobachten. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXII, 214; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 122; J. pr. Chem. LXXIX, 255. — (5) Jahresber. f. 1855, 779.

Phosphor. durch erreicht wird, dafs man in den Kolben, der die zu prüfende mit Schwefelsäure angesäuerte Masse enthält, einige Stücke Kalkspath wirft und die Kühlröhre unter Wasser münden läfst. Es zeigen sich hierbei, wie ohne Kohlensäure, leuchtende Dämpfe im Rohr, man erhält aber den etwa vorhandenen Phosphor vollständiger und nur zu einem geringen Theil in phosphorige Säure verwandelt in dem vorgeschlagenen Wasser, welches im Dunkeln beim gelinden Bewegen sehr stark leuchtet und mit salpeters. Silber die schwärzliche Fällung giebt. Einfacher und selbst da noch zuverlässig, wo durch Destillation kein Phosphor mehr erkannt werden kann, ist folgendes Verfahren, welches sich auf die Verdampfbarkeit des Phosphors selbst unter Flüssigkeiten und das Verhalten des Phosphordampfs zu Silberlösung gründet. Hängt man über einer Flüssigkeit, in welcher sich Phosphor befand, bei gewöhnlicher oder mäfsig erhöhter Temperatur einen Streifen feines Filtrirpapier auf, welches mit salpeters. Silberoxyd an einigen Stellen benetzt ist, so wird in kurzer Zeit das Silber schwärzlich reducirt. Die nur $^1/_{100}$ Gran Phosphor enthaltende Zündmasse eines einzigen Zündhölzchens giebt so nach 3 bis 4 Tagen eine deutliche Reaction. Hat man Speisen u. s. w. auf Phosphor zu untersuchen, so versetzt man den dünnflüssigen Brei mit etwas Schwefelsäure und hängt in dem Kolben zuerst einen Papierstreifen auf, der mit einer schwach alkalisch gemachten Lösung von Nitroprussidnatrium oder von Bleizucker benetzt ist; die geringste Spur von sich entwickelndem Schwefelwasserstoff bedingt eine Bläuung oder Schwärzung des Papiers. Tritt diese Reaction nicht ein, so ist die Schwärzung des mit Silberlösung befeuchteten Papiers beweisender für die Anwesenheit des Phosphors. Bildet sich hierbei eine gröfsere Menge von Phosphorsilber, so kann in den Papierstreifen durch Behandeln mit Chlorwasser und Prüfen des verdampften Filtrats mittelst eines Magnesiasalzes oder mit molybdäns. Ammoniak der Phosphor weiter nachgewiesen

werden. — Zur quantitativen Bestimmung von vorhandenem nicht oxydirtem Phosphor verbindet Scherer den Destillationsapparat von Mitscherlich mit zwei Flaschen, deren eine etwas Wasser, in welches die Kühlröhre eintaucht, die andere eine Auflösung von neutralem oder schwach ammoniakalischem salpeters. Silber enthält, welches die von dem kalten Wasser nicht zurückgehaltenen Phosphordämpfe aufnimmt. Nach beendigter Destillation wird der etwa vorhandene Phosphor durch gelindes Erwärmen zu einer Kugel vereinigt, das überstehende Wasser zur Silberlösung des zweiten Fläschchens gegossen, diese dann mit Königswasser verdampft und in der Lösung die Phosphorsäure bestimmt. War durch längere Berührung der Phosphor in phosphorige Säure umgewandelt, so läfst sich diese in der Art nachweisen, dafs man die betreffende Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Zink so lange erwärmt, als der sich entwickelnde und durch salpeters. Silber geleitete Wasserstoff noch Phosphorwasserstoff enthält. — Im Wesentlichen dasselbe Verfahren befolgt C. Herzog (1) zur Erkennung der Anwesenheit von phosphoriger Säure. Phosphor.

Fr. Hoffmann (2) theilt seine Erfahrungen mit, die er bei Ermittelung von Phosphor nach der Methode von Mitscherlich machte. — C. Lintner (3) benutzt zur Nachweisung von Phosphor die Beobachtung von R. Böttger (4), dafs sich beim Kochen einer concentrirten Kupfervitriollösung mit Phosphor Phosphorkupfer bildet, welches, durch Schlämmen oder Filtriren abgeschieden, noch feucht mit Cyankalium bestreut, Phosphorwasserstoff entwickelt.

E. Mulder (5) bespricht ausführlich die bis jetzt vorgeschlagenen Methoden zur Ermittelung des Phosphors

(1) Arch. Pharm. [2] CI, 188. — (2) Arch. Pharm. [2] C, 22; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 70; Zeitschr. f. Pharm. 1859, 129. — (3) Aus N. Repert. Pharm. VII, 410 in Dingl. pol. J. CLI, 159. — (4) Jahresber. f. 1857, 107. — (5) Scheik. Onderz., II. deel, 3. stuk, Onderz., 320.

Phosphor. in Vergiftungsfällen, und empfiehlt, als Resultat einer Reihe von ihm angestellter Versuche, die Verfahrungsweisen von Lipowitz (1) und von Mitscherlich in der Art mit einander zu verbinden, dafs der Phosphor zuerst in eine ebenfalls phosphorescirende Verbindung mit Schwefel übergeführt wird (2).

Poggiale (3) kommt in einem an die Pariser Academie der Medicin erstatteten Bericht über Vergiftungen mit Phosphor, nach von ihm an Thieren angestellten Versuchen, zu den Schlufsfolgerungen, dafs der Phosphor in den Verdauungsorganen in manchen Fällen eine Entzündung, selbst eine Desorganisation und Verbrennung der Gewebe hervorrufe, welche den Tod nach sich ziehen könne; in anderen Fällen aber sei kein entzündlicher Zustand wahrzunehmen, wo der Phosphor dann als solcher oder als Säure absorbirt worden sei. Die Säuren des Phosphors, namentlich die phosphorige Säure, seien in verdünnter Lösung nicht giftig; im concentrirten Zustand bewirken sie dieselben Zufälle wie andere starke Säuren. Die Symptome, welche sich bei Vergiftungen mit Phosphor in Substanz zeigen, sind verschieden, je nachdem der Phosphor unter Wasser geschmolzen, in Oelen aufgelöst oder in Pulver- oder Stangenform angewendet wurde. Zur Nachweisung des Phosphors empfiehlt Poggiale ebenfalls das Verfahren von Mitscherlich.

Phosphorsäure. Städeler (4) macht darauf aufmerksam, dafs molybdäns. Ammoniak als Reagens auf Phosphorsäure, aufser

(1) Jahresber. f. 1853, 641. — (2) Aus Versuchen über das Phosphoresciren von Fischen schliefst E. Mulder (Scheik. Onderz., II. deel, 3. stuk, Onderz., 360), dafs die Ursache des Leuchtens derselben wahrscheinlich nicht freier Phosphor, sondern Phosphorwasserstoff sei. — (3) J. pharm. [3] XXXVI, 241. — (4) Ann. Ch. Pharm. CIX, 313; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 248; Chem. Centr. 1859, 592; Rép. chim. pure I, 332.

den schon von Struve (1), von Béchamp (2) und von Knop (3) namhaft gemachten Fällen, auch bei Gegenwart kleiner Mengen von Eisen zu einem irrigen Resultat führen könne, wenn nur aus dem Eintreten einer gelben Färbung auf die Anwesenheit der Phosphorsäure geschlossen wird. Eine angesäuerte und bis zur völligen Farblosigkeit verdünnte Lösung eines Eisenoxydsalzes wird beim Erhitzen lebhaft gelb, beim Erkalten wieder farblos. Man hat sich also zuvor zu überzeugen, daſs die zu prüfende stark angesäuerte Flüssigkeit beim Erhitzen für sich keinen Farbenwechsel zeigt. Eine Flüssigkeit, aus welcher man die Phosphorsäure mittelst eines Magnesiasalzes und Ammoniak ausgefällt hat, zeigt nach Städeler mittelst molybdäns. Ammoniak und Salpetersäure nur dann eine äuſserst schwache gelbliche Färbung, wenn die erhitzte Flüssigkeit in dickeren Schichten betrachtet wird. Städeler hält hiernach das molybdäns. Ammoniak zur qualitativen Nachweisung und zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure für überflüssig, da in einer Lösung, aus der keine phosphors. Ammoniak-Magnesia mehr gefällt werden kann, auch durch molybdäns. Ammoniak kein Niederschlag entstehe und auſserdem letzterer nicht unmittelbar gewogen werden könne. Phosphorsäure.

Zur Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde und von Eisenoxyd empfiehlt Städeler (4) das Verfahren von Otto als das bequemste, billigste und sicherste, wenn dabei die Vorsichtsmaſsregel beobachtet werde, daſs die mit schwefels. Magnesia und überschüssigem Ammoniak versetzte weinsäurehaltige Lösung wenigstens 24 bis 36 Stunden lang in einem mit einer fest aufliegenden Glasplatte verschlossenen Becherglase an einem kühlen Ort sich selbst überlassen wird, ehe man zur Filtration schreitet.

(1) Jahresber. f. 1853, 666. — (2) Jahresber. f. 1856, 743. — (3) Jahresber. f. 1857, 575. — (4) Ann. Ch. Pharm. CIX, 306.

Phosphorsäure.

Da der Niederschlag, wie schon W. Mayer nachgewiesen hat, stets basisch-weins. Magnesia enthält, so wird derselbe in einem Porcellantiegel bis zur Zerstörung der Weinsäure erhitzt, der Rückstand einige Zeit (12 bis 16 Stunden lang) mit Salzsäure im Wasserbad digerirt und aus der Lösung durch Ammoniak die phosphors. Ammoniak-Magnesia gefällt. Sie enthält, wenn der ursprünglichen Lösung nicht zu wenig Weinsäure zugefügt war, nur eine Spur Thonerde.

G. Chancel (1) beschreibt eine Methode zur Abscheidung und Bestimmung der Phosphorsäure, welche sich auf die Unlöslichkeit des gelben phosphors. Silberoxyds, $3AgO, PO_5$, in einer neutralen Flüssigkeit gründet. Schüttelt man die Auflösung eines in Wasser unlöslichen phosphors. Salzes in wenig Salpetersäure, nach dem Zusatz von salpeters. Silberoxyd, einige Augenblicke mit einem schwachen Ueberschuſs von kohlens. Silberoxyd, so scheidet sich sogleich das gelbe phosphors. Salz aus. Es gelingt in dieser Weise die Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien und den alkalischen Erden sehr leicht und schon in der Kälte. Wenn die überstehende Flüssigkeit vollkommen neutral ist, filtrirt man den Niederschlag ab, wascht ihn vollkommen aus, löst ihn in verdünnter Salpetersäure, entfernt das Silber durch Zusatz von Salzsäure und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure durch Fällung mit einem Magnesiasalz, bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak. Aus der Flüssigkeit, welche die mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen Basen enthält, entfernt man ebenfalls das Silber durch Salzsäure und bestimmt dann die Basen wie gewöhnlich. Enthält die phosphors. Verbindung Thonerde oder Eisenoxyd, so werden diese

(1) Compt. rend. XLIX, 997; J. pr. Chem. LXXIX, 222; Chem. Centr. 1860, 160; Rép. chim. pure II, 87.

durch das kohlens. Silber vollkommen ausgefällt und sind dem phosphors. Silber beigemengt. Phosphorsäure.

F. Schulze (1) empfiehlt ein Verfahren zur Abscheidung von Phosphorsäure aus Ackererden, welches darauf beruht, daſs das beim Eintröpfeln von Antimonsuperchlorid in die verdünnte Lösung eines phosphors. Salzes sich abscheidende Antimonsäurehydrat die ganze Menge der Phosphorsäure mit niederreiſst, wenn letztere nicht in zu groſsem Verhältniſs zugegen ist. Der salzs. Auszug des Glührückstands von etwa 50 Grm. Ackererde wird nahezu mit Ammoniak neutralisirt und dann der auf das Volum von einem Liter verdünnten Flüssigkeit 35 bis 45 Tropfen Antimonsuperchlorid zugesetzt. Nach 12 bis 24 Stunden wird der (auſser Antimon- und Phosphorsäure auch Ammoniak, Eisenoxyd und Thonerde enthaltende) Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Natronlauge, welche etwas kiesels. Natron enthält, einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem antimons. Natron, Eisenoxyd und kiesels. Thonerde abfiltrirt, das Filtrat erst mit Salzsäure, dann mit Ammoniak übersättigt, auf ein geringes Volumen eingedampft, nochmals mit Ammoniak versetzt und filtrirt. Die hierdurch ausgefällte, noch etwas Phosphorsäure enthaltende Thonerde wird in wenig Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt, das Filtrat mit etwas Weinsäure vermischt und der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche die Hauptmenge der Phosphorsäure enthält, zugefügt. Mit einer Mischung von Salmiak und Chlormagnesium wird nun die Phosphorsäure wie gewöhnlich ausgefällt und bestimmt.

Pincus (2) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure, welches sich darauf

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 171; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 201; Chem. Centr. 1859, 425; Rép. chim. appliquée I, 313; Rép. chim. pure I, 556. — (2) J. pr. Chem. LXXVI, 104; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 246; Chem. Gaz. 1859, 229; Rép. chim. pure I, 300.

Phosphorsäure.

gründet, dafs durch essigs. Uranoxyd aus einer Lösung von phosphors. Salzen, welche nur freie Essigsäure enthält, die ganze Menge der Phosphorsäure als phosphors. Uranoxyd von der Formel $PO_5, 2\,Ur_2O_3$ ausgefällt wird und dafs eine selbst sehr verdünnte Auflösung von essigs. Uranoxyd mit Ferrocyankalium einen braunen Niederschlag oder eine rothbraune Färbung erzeugt. Zur Bereitung der Normallösung von essigs. Uranoxyd versetzt man 5 bis 10 CC. einer (in 1 CC. 0,01 Grm. PO_5 enthaltenden) Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron mit etwas Ammoniak und überschüssiger Essigsäure und tröpfelt dann aus der Burette eine Lösung von Uranoxyd in reiner Essigsäure unter Umrühren zu, bis ein Tropfen des Gemisches auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht keine blaugrüne Färbung mehr, sondern eine bleibende braunrothe erzeugt, was mit einem klaren Tropfen der überstehenden Flüssigkeit am deutlichsten zu erkennen ist. Man verdünnt dann die Uranoxydlösung so weit, dafs je 1 CC. 0,01 Grm. Phosphorsäure entspricht. Zur Bestimmung der Phosphorsäure versetzt man die zu prüfende Lösung, mag sie neutral oder sauer sein, mit Ammoniak, essigs. Natron und überschüssiger Essigsäure und dann (unter Erwärmen, zur besseren Abscheidung des Niederschlages) mit der normalen Auflösung des essigs. Uranoxyds. Durch die Gegenwart von alkalischen Erden wird die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinträchtigt; die Methode ist aber nicht anwendbar bei Anwesenheit von Thonerde oder einer solchen Menge von Eisenoxyd, dafs letzteres ausreicht, alle Phosphorsäure zu binden. Bei überschüssiger Phosphorsäure ist das aus der essigs. Lösung sich abscheidende phosphors. Eisenoxyd, $3\,PO_5, 2\,Fe_2O_3$, zu wägen und im Filtrat der Rest der Phosphorsäure nach obigem Verfahren volumetrisch zu bestimmen.

Luca (1) beschreibt ein Verfahren zur Nachweisung und Bestimmung des Jods, welches wie das früher (2) von ihm angegebene auf die Eigenschaft des Broms sich gründet, Jodmetalle zu zersetzen, aber nicht Chlor- und Brommetalle. Luca bringt neutrales und trockenes Jodkalium oder besser trockenes, aber nicht geschmolzenes Jodsilber in eine unten geschlossene Röhre, gleichzeitig mit einem an beiden Enden ausgezogenen Glaskügelchen, welches Bromdampf enthält. Die Luft der Röhre wird dann durch trockene Kohlensäure ersetzt, die Röhre zugeschmolzen und das Kügelchen durch einen Stofs zerbrochen. Das durch den Bromdampf abgeschiedene Jod verdichtet sich an dem kälteren Theil der Röhre. Bei Zersetzung gröfserer Mengen der Jodverbindung soll man die letztere in das Kügelchen bringen und die Röhre mit Bromdampf füllen. Mengt man die Jodverbindung vorher mit Cyansilber, so erhält man Jodcyan, welches in gelinder Wärme in weifsen seideglänzenden Nadeln sublimirt. Ist das Jodsilber hierbei im Ueberschufs, so entstehen auch violette Joddämpfe. Um nach diesem Verfahren Jod im Regenwasser oder in anderen Wassern nachzuweisen, empfiehlt Luca, mit salpeters. Silber zu fällen und den gewaschenen und getrockneten Niederschlag, wie oben angegeben, in einer verschlossenen Röhre mit einer sehr kleinen Menge Brom zu behandeln. Luca bestimmt auch nach diesem Verfahren das Jod, indem er gewogene Mengen von Bromdampf wiederholt auf das Jodsilber einwirken läfst, bis letzteres ganz zersetzt ist, bis also die gelbrothen Bromdämpfe erscheinen. Aus der verbrauchten Brommenge ergiebt sich das abgeschiedene Jod. Zur Controle könne man dieses in Alkohol lösen und noch auf volumetrischem Wege bestimmen. Luca gesteht selbst

Jod.

(1) Cimento IX, 82; Compt. rend. XLIX, 214; Instit. 1859, 246; Rép. chim. pure I, 333. — (2) Jahresber. f. 1858, 646.

Jod. zu, dafs sein Verfahren, obwohl genau, doch „sehr delicat" in der Ausführung sei.

Zur quantitativen Ermittelung des Jods in dem in Glasgow in sehr beträchtlicher Menge (jährlich etwa 5000 Tons) zur Fabrikation von Jod und Kalisalzen verwendeten Kelp bedienen sich W. Wallace und J. Lamont (1) des nachstehenden Verfahrens. Die gepulverte Probe des Kelp (500 Gran) wird mit heifsem Wasser erschöpft, die Lösung annähernd mit Salpetersäure neutralisirt, zur Trockne verdampft und in einer Platinschale bis zur Oxydation aller Schwefelverbindungen geschmolzen. Die Masse wird dann in Wasser gelöst und die Lösung nach und nach mit wenig salpeters. Silberoxyd versetzt, bis der entstehende Niederschlag vollkommen weifs ist. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit starkem Ammoniak digerirt und das ungelöste Jodsilber gewogen. Dem Gewicht des Jodsilbers wird die von dem Ammoniak aufgelöste Menge zugerechnet; sie beträgt nach den Bestimmungen von Wallace und Lamont $^1/_{2493}$ des angewendeten Ammoniaks (von dem spec. Gew. 0,89). Ein Theil Chlorsilber löst sich in 12,88 Th. flüssigem Ammoniak von derselben Stärke.

Osann (2) beschreibt eine von ihm „Jodgalvanometer" genannte und nach seinen Versuchen zur empfindlichen Nachweisung von Jod und Arsen brauchbare Vorrichtung.

Chlor. R. Wagner (3) empfiehlt das von Mohr (4) zur volumetrischen Bestimmung des Chlors beschriebene Verfahren auch zur Prüfung des Chlorkalks. Dasselbe gründet sich darauf, dafs das (durch Chlor aus Jodkalium ab-

(1) Chem. Gaz. 1859, 187. — (2) Aus den Verhandl. der Würzburger physik.-medic. Gesellschaft X, in J. pr. Chem. LXXVII, 349; Chem. Centr. 1859, 558. — (3) Dingl. pol. J. CLIV, 146; Chem. Centr. 1859, 881; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 67. — (4) Lehrb. der Titrirmethode I, 382 u. 385.

geschiedene) Jod sich mit unterschwefligs. Natron nach der Gleichung : $2(NaO, S_2O_2) + J = NaJ + NaO, S_4O_5$ umsetzt. Als Normallösungen sind erforderlich : eine Jodkaliumlösung, 10 Grm. in 100 CC., und eine Lösung von krystallisirtem unterschwefligs. Natron, 24,8 Grm. ($^2/_{10}$ Aeq.) im Liter enthaltend. 1 CC. dieser letzteren Lösung entspricht 0,0127 Jod oder 0,00355 Chlor. Man schüttelt 10 Grm. Chlorkalk mit gröblich gepulvertem Glas und Wasser bis zur vollständigen Zertheilung, verdünnt bis zu 1 Liter und fügt dann noch ein Volum Wasser zu, welches dem (vorher ermittelten) Volum des Glaspulvers gleich ist. 100 CC. dieser umgeschüttelten milchigen Chlorkalklösung mischt man mit 25 CC. Jodkaliumlösung und dann mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction. Die entstandene dunkelbraune Lösung wird mit dem unterschwefligs. Natron bis zur Farblosigkeit austitrirt. Chlor.

Salpetersäure.

Zur Erkennung der Salpetersäure auf trockenem Wege empfiehlt W. Stein (1), die zu prüfende Substanz mit zweifach-schwefels. Kali oder mit Bleioxyd zu erhitzen, wo sich salpetrige Säure entwickelt. Bei sehr geringen Mengen Salpetersäure, wie in dem Verdampfungsrückstand von Brunnenwassern, schiebt man in den oberen Theil der Proberöhre einen Streifen Papier, der mit oxydfreier und angesäuerter Eisenvitriollösung getränkt ist, wo das Auftreten von salpetriger Säure eine gelbliche bis braune Färbung des Papiers bedingt. In einem Salzgemische läfst sich so noch $^1/_{2000}$ Salpetersäure erkennen. Bei Anwesenheit von Chlorverbindungen ist es zweckmäfsig, reines Bleioxyd statt des zweifach-schwefels. Kali's anzuwenden, sofern die Salzsäure durch Bildung von Eisenchlorid das Vitriolpapier ebenfalls färbt.

(1) Aus dem Polytechn. Centralbl. 1859, 1624 in Chem. Centr. 1860, 29; Dingl. pol. J. CLV, 416.

Salpetersäure.

F. Bucherer (1) beschreibt ein Verfahren zur Nachweisung von Salpetersäure in sehr verdünnter Lösung, welches sich auf die Zersetzung von Jodkalium durch salpetrige Dämpfe unter Abscheidung von Jod und Bildung von Stickoxydgas gründet. Ist Chlor oder Brom vorhanden, so müssen diese vorher entfernt werden. Zur Auffindung von salpeters. Salzen bringt man zu 3 bis 4 CC. der zu prüfenden Flüssigkeit etwas Kupferfeile und 3 bis 4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, erhitzt einen Augenblick zum Sieden, füllt die Röhre bis zu $^9/_{10}$ mit Wasser und fügt dann einige Tropfen Jodkaliumlösung zu. War Salpetersäure vorhanden, so färbt sich Schwefelkohlenstoff, mit der Flüssigkeit geschüttelt, dunkelviolett oder rosenroth. Zur Aufsuchung freier Salpetersäure verfährt man ebenso, jedoch mit Weglassung der Schwefelsäure. Salpetrigs. Salze geben die Reaction schon bei Abwesenheit von Kupfer und salpetrige Dämpfe auf alleinigen Zusatz von Jodkalium und Schwefelkohlenstoff. Man kann so, nach Bucherer, noch $^1/_{1000000}$ Salpetersäure nachweisen.

Schaffgotsch (2) zeigt, dafs man den Gehalt reiner Salpetersäure auch in der Art ermitteln kann, dafs man sie mit Ammoniak sättigt, verdunstet und das bei 115 bis 120° getrocknete salpeters. Ammoniak, $NO_5 + NH_4O$, wägt.

E. Pugh (3) beschreibt eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure, welche darauf beruht, dafs letztere mit salzsäurehaltigem Zinnchlorür bei 170° sich leicht unter Ammoniakbildung nach der Gleichung : $NO_5 + 8(SnCl + HCl) = NH_3 + 8SnCl_2 + 5HO$ umsetzt. Den angewendeten Ueberschufs an Zinnchlorür ermittelt man

(1) Compt. rend. XLVIII, 990; Instit. 1859, 175; Rép. chim. pure I, 374. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 64; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 378. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XII, 35; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 27; J. pr. Chem. LXXIX, 96 (vgl. die daselbst S. 98 gemachten Bemerkungen).

nach dem volumetrischen Verfahren von Streng (1) mit einer titrirten Lösung von zweifach-chroms. Kali : KO, $2CrO_3 + 3SnCl + 4HCl = Cr_2O_3 + 3SnCl_2 + 4HO + KCl$. 1 Aeq. Salpetersäure ($NO_5$) entspricht also $^3/_8$ Aeq. KO, $2CrO_3$. Zur Ausführung des Verfahrens behandelt man die salpetersäurehaltige Substanz mit Wasser, verdampft den Auszug auf ein möglichst kleines Volum unter Zusatz von etwas Kali oder Natron, und bringt denselben dann (im Gesammtvolum von 10 bis 15 CC.) mit 6 bis 8 CC. titrirter Zinnchlorürlösung (bereitet durch Auflösung von an einem Platindraht befestigter Zinnfolie in concentrirter Salzsäure) in eine Glasröhre, welche zugeschmolzen wird, wenn die 2 bis 3 CC. betragende Luftmenge mittelst hineingeworfener kleiner Stücke Marmor durch Kohlensäure verdrängt ist. Man erhitzt nun die Röhre 5 bis 10 Minuten in einem Oelbad auf 170°, vermischt dann den Inhalt in einem Becherglas mit etwas Jodkaliumkleister und titrirt mit der Lösung von zweifach-chroms. Kali. Auch kann man die auf 170° erhitzte Lösung mit Kali destilliren, das übergehende Ammoniak in titrirter Säure auffangen und aus der so ermittelten Ammoniakmenge die Salpetersäure berechnen, was den Vortheil hat, dafs kleine Mengen anderer Substanzen, welche oxydirend auf Zinnchlorür einwirken, ohne Einflufs auf das Resultat sind. Salpetersäure.

P. Hart (2) bestimmt den Gehalt an salpetriger Säure in der in den Bleikammern sich bildenden Schwefelsäure (*nitrous vitriol*) auf volumetrischem Wege, von dem Verhalten der salpetrigen Säure gegen Harnstoff ausgehend. Eine Normal-Auflösung von salpeters. Harnstoff (1,294 Grm. in 60 bis 75 Grm. Wasser) wird in einer Porcellanschale bis nahe zum Sieden erhitzt und dieser Lösung aus einer Salpetrige Säure.

(1) Jahresber. f. 1854, 716. — (2) Chem. Gaz. 1859, 172; Rép. chim. appliquée I, 311.

Bürette die zu prüfende Säure tropfenweise unter stetem Umrühren zugefügt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit in dünnem Jodkaliumkleister, der auf einer weifsen Fläche vertheilt ist, eine blaue Färbung hervorbringt. Das Volum der verbrauchten Schwefelsäure enthält die Menge von salpetriger Säure (0,799 Grm.), welche nach der Gleichung $C_2N_2H_4O_2 + 2NO_3 = 2CO_2 + N_4 + 4HO$ erforderlich ist, um 1,294 Grm. salpeters. Harnstoff zu zersetzen. (Vergl. S. 613.)

Ammoniak. A. Leesen (1) hat Versuche angestellt zur Entscheidung der Frage, ob das in der Ackererde als solches enthaltene Ammoniak neben dem Stickstoffgehalt derselben mit Sicherheit bestimmbar sei. Er fand, dafs eine Ackererde, welche bei einem mittleren Glühverlust von 5,92 pC. einen Gehalt von 1,658 pC. Kohlenstoff, 0,173 pC. Stickstoff (mittelst Natronkalk bestimmt) und 1,733 pC. Wasser ergab, nach dem Tränken mit wässerigem Ammoniak und nochmaligem Trocknen im Wasserbad, bei nahezu gleichem Glühverlust 0,2426 pC. Stickstoff, also einen Mehrgehalt von 0,0696 pC. enthielt. Durch Erhitzen mit gebranntem Kalk auf 120 bis 200° wurde nur ein kleiner Theil des zugefügten Ammoniaks ausgetrieben, völlig aber und selbst noch ein Theil des ursprünglichen Stickstoffgehaltes durch Erhitzen der Erde mit Kalkhydrat auf 120 bis 140°. Die so behandelte Erde zeigte dann noch einen Stickstoffgehalt von 0,1464 pC. Leesen nimmt hiernach an, dafs dieses Verfahren geeignet sei, in Ackererden den Ammoniakgehalt neben den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen zu bestimmen. Er erwähnt noch, dafs die von ihm untersuchte Ackererde auf 1 Th. Stickstoff 11,3 Th. Kohlenstoff, oder auf 1 Aeq. des ersteren 26,5 Aeq. des letzteren enthielt, nach Abzug des beim Erhitzen mit Kalkhydrat entwichenen Antheils.

(1) Henneberg's Journ. f. Landwirthschaft 1859, 243; J. pr. Chem. LXXVIII, 247; Chem. Centr. 1859, 918.

Alkalien.

Th. Scheerer (1) empfiehlt das nachstehende Verfahren zur Bestimmung der Alkalien neben Magnesia. Man bestimmt die Gewichtssumme der Magnesia-, Kali- und Natron-Salze, am besten als neutrale schwefels. Verbindungen, löst die geschmolzene Masse in wenig Wasser und theilt die Lösung in zwei gewogene Hälften. In dem einen Theil der Lösung bestimmt man nun auf gewöhnliche Weise die Magnesia durch phosphors. Natron und in dem anderen das Kali als Kaliumplatinchlorid, wobei die Gegenwart der Magnesia nicht störend ist. Die Menge des Natronsalzes erhält man durch Subtraction der gefundenen Menge des Magnesia- und Kalisalzes von der Gesammtsumme der schwefels. Salze.

Trennung v. Beryllerde u. Thonerde.

V. Hofmeister (2) überzeugte sich, daſs zur Trennung der Beryllerde von Thonerde das Verfahren von H. Rose mittelst kohlens. Ammoniaks allen übrigen vorzuziehen ist, wenn man, wegen der nicht völligen Unlöslichkeit der Thonerde in kohlens. Ammoniak, dasselbe in nachstehender Weise ausführt. Man behandelt das durch ätzendes Ammoniak ausgefällte und gewaschene Gemenge beider Erden mit einer annähernd bekannten und zur völligen Lösung der Beryllerde ausreichenden Menge von kohlens. Ammoniak. Die ungelöst gebliebene Thonerde ist dann frei von Beryllerde. Die Lösung enthält alle Beryllerde neben mehr oder weniger Thonerde. Beträgt letztere verhältniſsmäſsig viel, so trübt sich nach 6- bis 12-stündigem Stehen die ammoniakalische Lösung von selbst. In jedem Fall wird dieselbe mit Salzsäure angesäuert, zur Entfernung aller Kohlensäure erwärmt und mit ätzendem Ammoniak ausgefällt. Der wohl ausgewaschene Niederschlag liefert bei nochmaliger Behandlung *mit einer*

(1) Aus d. Nachrichten der k. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen 1859 (Nr. 16), 171 in Ann. Ch. Pharm. CXII, 177; J. pr. Chem. LXXVIII, 313. — (2) J. pr. Chem. LXXVI, 1; im Ausz. Rép. chim. pure I, 301.

kleineren Menge kohlens. Ammoniaks wieder einen Rückstand von Thonerde, der Beryllerde enthalten kann, und in diesem Fall ist die erhaltene Lösung thonerdefrei. Man wiederholt nun mit diesem ungelösten Antheil (oder, wenn der Rückstand beryllerdefrei ist, mit der Lösung) die obige Behandlung noch einmal, wo dann die Trennung eine vollständige ist. Die Beryllerde wird aus der Lösung in kohlens. Ammoniak am einfachsten durch Uebersättigen mit Salzsäure, dann mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Schwefelammonium ausgeschieden. — Vgl. auch die Angaben von G. Scheffer S. 139.

Kieselsäure. Nach E. Mulder (1) lassen sich selbst kleine Mengen von Kieselsäure in ätzenden oder kohlens. Alkalien in der Art nachweisen, daſs man die verdünnte warme Lösung der letzteren in eine concentrirte kochende Salmiaklösung flieſsen läſst, wo sich sogleich unlösliche Kieselsäure abscheidet. Mit ausgefällte Thonerde oder Eisenoxyd sind in Salzsäure löslich.

Aufschlieſsen von Silicaten. Nach H. Rose (2) lassen sich die Silicate durch Fluorammonium (3) leichter als durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen. Selbst solche Silicate, die sich nur schwierig und unvollständig sowohl durch Fluorwasserstoffsäure als auch durch Schmelzen mit kohlens. Alkali zerlegen lassen, werden durch Fluorammonium vollständig zersetzt. Das feingepulverte Silicat wird in einer Platinschale mit der sechsfachen Menge des Salzes und etwas Wasser zuerst gelinde erwärmt, dann allmälig zum Rothglühen erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Gewöhnlich ist das Silicat bei der ersten Behandlung vollständig zersetzt. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure behandelt und die überschüssige Schwefelsäure verdampft. Sind die schwefels. Salze in verdünnter Salzsäure nicht vollständig lös-

(1) Scheik. Onderz., II. deel, 3. stuk, Onderz., 318. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 20. — (3) Ueber die Darstellung desselben vergl. S. 119.

lich, so wird die Behandlung mit Fluorammonium wiederholt. Zur Verflüchtigung des Fluorammoniums und des Fluorkiesels bedarf es nur einer schwachen Rothglühhitze. Ist im Silicat Thonerde vorhanden, so ist es rathsam, nicht stärker zu erhitzen, sofern sich sonst ein durch concentrirte Schwefelsäure schwer zersetzbares Fluoraluminium bildet. — Auch J. Potyka (1) empfiehlt das saure Fluorammonium, wie man es durch Uebersättigen von Fluorwasserstoffsäure mit Ammoniak und Eintrocknen in einer Platinschale bei 80 bis 90° erhält, zur Analyse von Silicaten. Selbst Zirkon wird durch dieses Salz aufgeschlossen.

Zur Bestimmung kleiner Titansäuremengen in Silicaten verfährt Th. Scheerer (2) in nachstehender Weise. Bei der gewöhnlichen Aufschliefsung eines Silicats durch Säuren oder kohlens. Natron, und nach Fällung der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung durch Ammoniak, befindet sich der gröfste Theil der Titansäure in diesem Niederschlage, der kleinere bei der Kieselerde. Letztere wird auf die bekannte Art mit Flufssäure und Schwefelsäure behandelt und der dabei erhaltene Rückstand mit jenem Niederschlag, den man zuvor geglüht hat, vereinigt. Das Gemenge, in welchem aufser Titansäure hauptsächlich Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, etwas Kalk und Magnesia vorhanden sein können, wird mit einer zur Lösung hinreichenden Menge sauren schwefels. Kali's zusammengeschmolzen, bis die überschüssige Schwefelsäure gröfstentheils entfernt ist. Nach dem Erkalten löst man die geschmolzene Masse in Wasser, wobei man, wenn die Operation gelang und keine Kieselsäure mehr vorhanden ist, eine vollkommen klare Lösung erhält. Man verdünnt dieselbe stark, leitet so lange Schwefelwasserstoff durch, Titansäure.

(1) Untersuchungen über einige Mineralien; Inauguraldissertation; Berlin 1859, 38. — (2) Aus d. Nachr. von der Univ. und der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1859, Nr. 16 in Ann. Ch. Pharm. CXII, 178; J. pr. Chem. LXXVIII, 314; Chem. Centr. 1860, 102.

Titansäure. bis alles Eisenoxyd in Oxydul verwandelt ist und erhält sie dann (ohne den Schwefel abzufiltriren) unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure eine halbe Stunde im Sieden. Die Titansäure wird hierbei allmälig ausgefällt, während Thonerde, Eisenoxydul u. s. w. vollständig gelöst bleiben.

Nach A. Stromeyer (1) läfst sich das von Chancel (2) angegebene Verfahren zur Trennung der Thonerde von Eisenoxyd auch zur Trennung der Titansäure oder der Zirkonerde von Eisenoxyd anwenden. Aus einer eisenoxydhaltigen Auflösung von Titansäure oder Zirkonerde in Säuren werden nach dem Zusatz von unterschwefligs. Natron und Kochen nur die letzteren Oxyde gefällt.

E. Riley (3) macht darauf aufmerksam, dafs die Titansäure bei Analysen von Silicaten häufig übersehen werde. Er empfiehlt, von einer Beobachtung Karsten's (dafs manche Thonmuffeln bei der Zinkdestillation sich blau färben) ausgehend, die Anwendung des Zinks zur empfindlicheren Nachweisung der Titansäure, sofern eine titansäurehaltige Phosphorsalzperle, mit etwas metallischem Zink in der Reductionsflamme erhitzt, nach dem Verbrennen des Zinks eine deutliche Färbung zeige. Auf diese Weise findet man Titansäure im Roheisen und in den Rückständen von der Behandlung der Kieselsäure mit Fluorwasserstoffsäure. So hinterlasse die Kieselsäure aus feuerfesten Thonen bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure häufig eine nicht unbeträchtliche Menge von Titansäure, gemengt mit Fluortitan, welches letztere beim Erhitzen gröfstentheils sich verflüchtige. In der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit sei ebenfalls Titansäure enthalten, welche indessen auch bei wiederholtem Abdampfen und mehr oder weniger starkem Erhitzen des Rückstandes nicht ganz unlöslich zurückbleibe.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 127. — (2) Jahresber. f. 1858, 616. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XII, 13; J. pr. Chem. LXXIX, 63.

F. H. Storer (1) empfiehlt als eine empfindliche und characteristische Reaction auf Chrom, auch bei Gegenwart einer gröfseren Menge von Eisen, die Umwandlung der Chromsäure in Ueberchromsäure mittelst einer *verdünnten* Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd in Aether, welcher dann die gebildete Ueberchromsäure mit blauer Farbe löst. Enthält die zu prüfende Lösung das Chrom als Oxyd, so geschieht die Ueberführung dieses letzteren in Chromsäure am zweckmäfsigsten [nach Chancel (2)] durch Kochen der mit Aetzkali stark übersättigten und mit etwas Bleihyperoxyd versetzten Flüssigkeit. Diese wird sodann angesäuert und mit dem Wasserstoffhyperoxyd enthaltenden Aether geschüttelt. Mit einer Lösung, welche auf 1 Th. zweifach-chroms. Kali 20000 Th. Wasser enthält, tritt noch deutliche blaue Färbung ein; bei 30000 bis 40000 Th. Wasser ist die Reaction schwächer, aber noch erkennbar. Auch in der wässerigen Lösung einer durch Schmelzen von Chromoxyd mit Borax in der Oxydationsflamme erhaltenen Perle läfst sich in dieser Weise Chromoxyd nachweisen. Ebenso war in Eisenoxyd-Niederschlägen, welche 15 bis 0,67 pC. Chromoxyd enthielten, das Chrom vermittelst obiger Reaction unzweideutig zu erkennen. Den Wasserstoffhyperoxyd enthaltenden Aether bereitet Storer durch Eintragen von mit etwas Wasser zerriebenem Baryumhyperoxyd in mit 4 bis 5 Th. Wasser verdünnte Salzsäure. Ein erbsengrofses Stück Baryumhyperoxyd reicht hin, um 150 CC. einer solchen, lange Zeit haltbaren Lösung darzustellen (3). Bei der Anwen- Chrom.

(1) Proc. of the Americ. Acad. of Arts and Sciences IV, 338; J. pr. Chem. LXXX, 44; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 155. — (2) Jahresber. f. 1856, 376. — (3) R. Böttger (J. pr. Chem. LXXX, 58) empfiehlt ein Gemisch von Wasserstoffhyperoxyd und Aether als Reagens für obige Zwecke vorräthig zu halten und dasselbe (in Ermangelung von Baryumhyperoxyd) in nachstehender Weise zu bereiten. Man verbrennt Natrium in einem flachen Porcellanschälchen unter Um-

Chrom. dung übergiefst man 6 bis 8 CC. derselben in einer Proberöhre mit einer ½ Centim. dicken Schicht Aether und fügt die zu prüfende Lösung in kleinen Portionen unter jedesmaligem langsamem Umschütteln zu. Nur wenn der *Aether* sich blau färbt, ist die Probe entscheidend für die Anwesenheit von Chromsäure. Storer hat aufserdem Versuche zur Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure mittelst verschiedener Oxydationsmittel angestellt, welche sich früheren Beobachtungen von Reynoso (1), Cloëz und Buignet (2) und anderer Chemiker anschliefsen. Nach Storer entsteht in der wässerigen Lösung eines Chromoxydsalzes durch Einwirkung von Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd und übermangans. Kali bei Anwesenheit von verdünnten Mineralsäuren in der Siedehitze rascher, in der Kälte langsamer Chromsäure; auch beim Behandeln von Chromoxyd mit concentrirter Schwefelsäure unter Mitwirkung von Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd oder chlors. Kali bildet sich Chromsäure; mit concentrirter Salpetersäure und chlors. Kali setzt sich Chromoxyd vollständig und rasch in Chromsäure um. Das in verdünnten wässerigen Lösungen fixer Alkalien gelöste oder nur suspendirte Chromoxyd wird durch Bleihyperoxyd (nicht durch Mennige), Manganhyperoxyd, übermangans. Kali, Quecksilberoxyd, Chlorkalk, besonders leicht und vollständig aber durch Brom in Chromsäure verwandelt. Wasserstoffhyperoxyd bildet mit Chromoxydlösungen keine Chrom-

rühren mit einem Eisendraht und trägt den aus Aetznatron und Natriumhyperoxyd bestehenden Rückstand nach und nach in verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Säure, 24 Th. Wasser) mit der Vorsicht ein, dafs sich das Gemisch nicht erwärmt, schüttelt letzteres mit Aether und giefst dann die obere, das Wasserstoffhyperoxyd enthaltende Schichte ab. Das Schütteln mit neuen Portionen Aether wiederholt man so oft, bis eine kleine Probe desselben mit sehr verdünnter wässeriger Chromsäure sich nicht mehr intensiv blau färbt. Der wasserstoffhyperoxydhaltige Aether läfst sich lange Zeit unzersetzt aufbewahren. — (1) Jahresber. f. 1851, 352. — (2) Jahresber. f. 1858, 172.

säure; beim Erhitzen von Baryumhyperoxyd mit einer alkalischen Chromoxydlösung wird nur ein Theil des Oxyds in Chromsäure übergeführt.

Arsen.

Odling (1) findet, daſs die Nachweisung kleiner Mengen von Arsen vermittelst des Apparates von Marsh durch die Gegenwart organischer Substanzen verhindert werde. Er empfiehlt deshalb, die zu untersuchende Masse in der Wärme mit Salzsäure auszuziehen und das Filtrat nach dem Verfahren von Reinsch zu prüfen, oder dasselbe zur Trockne zu destilliren und das Destillat in den Apparat von Marsh zu bringen.

C. Leroy (2) macht auf die (übrigens jedem Chemiker bekannten) Uebelstände aufmerksam, welche die Anwesenheit von Schwefelverbindungen (durch Schwefelwasserstoffentwickelung) bei der Marsh'schen Probe nach sich zieht. Er verwirft deshalb die Verkohlung der organischen Materien durch Schwefelsäure, weil hierbei solche Schwefelverbindungen neben schwefliger Säure gebildet würden und empfiehlt dafür die Anwendung von Salpetersäure oder von salpeters. Kali. Gaultier de Claubry (3) bemerkt hierzu, daſs die ausschlieſsliche Anwendung von Salpetersäure zu diesem Zweck allgemein verworfen sei und man die Bildung solcher Schwefelverbindungen durch Zusatz von Salpetersäure oder Königswasser zu der mit Schwefelsäure behandelten Masse leicht verhindern könne, und daſs nach seinen schon 1843 angestellten Versuchen in dieser letzteren niemals schweflige Säure nachzuweisen sei. E. Filhol (4) erinnert mit Bezug auf vorstehende Aeuſserung an seinen früher (5) gemachten Vorschlag, die Zerstörung der organischen Substanzen durch ein Gemenge von 100 Grm. Salpetersäure und 10 bis 12 Tropfen Schwefelsäure zu bewirken; ein Verfahren, welches, nach

(1) Pharm. J. Trans. [2] I, 374; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 275; Instit. 1859, 387. — (2) Compt. rend. XLIX, 469; Instit. 1859, 330. — (3) Compt. rend. XLIX, 541. — (4) Compt. rend. XLIX, 677. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 967.

Arsen. der Ansicht von Pelouze und Regnault, in den Händen eines erfahrenen Chemikers wohl anwendbar, sonst aber gerade nicht empfehlenswerth ist.

H. Ludwig (1) bemerkt, dafs die Trennung der Arsensäure von der arsenigen Säure durch Fällung der ersteren als arsens. Ammoniak-Magnesia leicht ungenau werde, sofern in concentrirteren Lösungen auch bei Anwesenheit von viel Salmiak arsenigs. Magnesia mit niederfalle. Es sei deshalb die stark verdünnte und mit Salzsäure angesäuerte Lösung zuerst mit Ammoniak zu übersättigen, dann mit dem Gemische von Bittersalz, Salmiak und Ammoniak zu versetzen und der erhaltene Niederschlag nach dem Auflösen in verdünnter Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff auf einen Gehalt an arseniger Säure zu prüfen. — Bezüglich der Frage, ob der mittelst Schwefelwasserstoff in einer Lösung von Arsensäure entstehende Niederschlag Fünffach-Schwefelarsen, AsS_5, oder ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen mit Schwefel sei, spricht sich Ludwig, wie auch H. Rose (2), für letzteres Verhalten aus. Ludwig hebt weiter die Vortheile hervor, welche die Schneider'sche Methode zur Nachweisung des Arsens habe, insbesondere die Liebig'sche Abänderung, die Destillation mit concentrirter Salzsäure statt mit Kochsalz und Schwefelsäure vorzunehmen. Bei wiederholter Destillation mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. enthalte das Destillat alles oder fast alles Arsen; bei Anwesenheit von Zinnoxyd in den zu prüfenden Gegenständen, in mit Zinnsalz gebeizten Cattunen z. B., könne das Destillat neben arseniger Säure Zinnchlorid enthalten, das durch Schwefelwasserstoff ebenfalls gelb gefällt wird. Die Angabe von Millon, dafs bei Antimonvergiftungen das Antimon sich vorzugsweise in der Leber anhäufe, bestätigt Ludwig auch für das Arsen. Zur Beschleunigung

(1) Arch. Pharm. [2] XCVII, 24. — (2) Vgl. S. 187 dieses Ber.

der Wasserstoffentwickelung im Marsh'schen Apparate bei der Prüfung des Gases auf seine Reinheit empfiehlt Ludwig, der verdünnten Schwefelsäure einige Tropfen Kupfervitriollösung zuzusetzen.

A. Streng (1) wendet bei der Analyse von Legirungen von Blei und Antimon eine Mischung von Salpetersäure und Weinsäure als Lösungsmittel an. Die Auflösung beider Metalle erfolgt rasch und leicht. Der gröfsere Theil des Blei's wird dann zuerst durch Schwefelsäure, das Antimon sammt dem Rest des Blei's durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Schwefelmetalle wie gewöhnlich getrennt. Antimon.

J. Löwenthal (2) folgert aus einer Reihe von Versuchen, welche er zur Lösung der sich widersprechenden Angaben von Kessler (3) und von Casselmann (4) über die volumetrische Bestimmung des Zinns anstellte: 1) dafs der im Wasser gelöste Sauerstoff die Unregelmäfsigkeiten bei directer Bestimmung des Zinns mittelst Chamäleon oder chroms. Kali veranlasse; 2) dafs die Zinnlösung diesen Sauerstoff nicht sogleich aufnehme, wenn das Wasser entsprechend angesäuert werde (selbst nach einer halben Stunde sei noch die ganze Menge Zinnoxydul vorhanden); 3) dafs die Aufnahme des Sauerstoffs aber sofort stattfinde, wenn auch nur eine sehr geringe Menge Chamäleon oder chroms. Kali zugesetzt werde, und zwar um so schneller, je weniger freie Säure und je mehr Zinn die Lösung enthalte; 4) dafs die Zinnlösung (während der zur Titrirung nöthigen Zeit) nicht allen im Wasser gelösten Sauerstoff aufnehme, wenn sie zu sehr verdünnt oder auch mit zu viel Säure vermischt sei; 5) dafs die volumetrische Analyse auch bei jeder Verdünnung genau Zinn.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung 1859, Nr. 8 in Dingl. pol. J. CLI, 389. — (2) J. pr. Chem. LXXVI, 484 (vgl. daselbst LXXVIII, 384). — (3) Jahresber. f. 1855, 762. — (4) Ebendaselbst.

werde, wenn der Zinnlösung vor oder nach dem Mischen mit Wasser etwas Eisenchlorid oder schwefels. Kupferoxyd zugesetzt werde.

W. Wakefield (1) empfiehlt zur Prüfung von käuflichem (arsenhaltigem) zinns. Natron, die Verbindung in verdünnter Salzsäure zu lösen und aus der kochenden Lösung zuerst das Arsen mittelst Kupferblech und dann das Zinn mittelst Zink auszufällen. Das (mit etwas Kupfer gemengte) Zinn wird in kochender Salzsäure gelöst und der Zinngehalt volumetrisch nach dem von Penny (2) angegebenen Verfahren ermittelt.

Erkennung von Zinn neben Antimon u. Arsen.

Zinnchlorid liefert, nach W. Stein (3), beim Erhitzen mit unterschwefligs. Natron nur einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid, bei Anwesenheit von Antimonchlorür oder auch Arsenchlorür bildet sich dagegen ein dunkler, wahrscheinlich Zinnsulfür enthaltender Niederschlag. Geringe Mengen von Zinn neben viel Antimon, oder auch gröfsere Mengen des ersteren neben Kupfer lassen sich indessen hierdurch nicht mit Sicherheit erkennen. Dagegen bietet das verschiedene Verhalten der Schwefelmetalle gegen Salzsäure ein Mittel, um in einem Gemische derselben noch $^1/_{1000}$ Zinn und weniger als $^1/_{2000}$ Arsen zu erkennen. Schwefelantimon und Schwefelzinn lösen sich nicht nur in Salzsäure, sondern auch in Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure, wie es scheint ohne Zersetzung, sofern sie durch Zusatz von Wasser wieder als solche abgeschieden werden. Schwefelkupfer wird nur schwer und Schwefelarsen gar nicht gelöst. Um Zinn, Antimon und Arsen neben einander zu erkennen, behandelt Stein die Schwefelmetalle mit rauchender Salzsäure, wo nur Schwefelarsen ungelöst bleibt. Vermischt man dann die salzs. Lösung

(1) Chem. Gaz. 1859, 171; Dingl. pol. J. CLIII, 207; Rép. chim. appliquée I, 314. — (2) Jahresber. f. 1851, 633; f. 1854, 730. — (3) Aus dem Polytechn. Centralbl. 1859, 145 in Arch. Pharm. [2] CI, 317.

mit dem gleichen Volum Schwefelwasserstoffwasser, so wird das Antimon und aus dem Filtrat nach weiterem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser das Zinn abgeschieden. Bei Anwesenheit von Kupfer enthält das ungelöste Schwefelarsen auch Schwefelkupfer. Man behandelt diese dann mit Ammoniak und tropft die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung in rauchende Salzsäure, wo nur Schwefelarsen ausgefällt wird.

Trennung v. schwefels. Bleioxyd u. schwefels. Baryt.

J. Löwe (1) empfiehlt zur quantitativen Trennung von schwefels. Bleioxyd und schwefels. Baryt, das ausgewaschene Gemenge beider mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligs. Natron auf 15 bis 20° zu erwärmen, wo sich das schwefels. Bleioxyd leicht auflöst.

Eisen.

Fr. Mohr (2) hat drei Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Eisens als Oxyd beschrieben, bei welchen also die Reduction zu Oxydul, wie sie bei Anwendung von übermangans. Kali erforderlich ist, umgangen wird. Enthält die zu prüfende Eisenverbindung Oxydul, so fügt man während der Lösung in Salzsäure etwas chlors. Kali oder künstliches Manganhyperoxyd zu, und kocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Nach der ersten Methode erwärmt man die eisenoxydhaltige Lösung bis nahe zum Kochen, fügt einige Tropfen Schwefelcyankalium und dann aus der Bürette bis zur vollkommenen Entfärbung Zinnchlorür zu. Der Werth des letzteren ist mit einer Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalt zu ermitteln. Bei der zweiten Methode erwärmt man die Eisenoxydlösung nach Zusatz von etwas frischer Stärkelösung und Jodkalium auf 50 bis 60° und fügt Zinnchlorür zu, bis zum Verschwinden der blauen Farbe, die auch bei weiterem Erwärmen auf 50 bis 60° nicht wiederkehren darf.

(1) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1857-1858, 57; J. pr. Chem. LXXVII, 75. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 257; kürzer Dingl. pol. J. CLIV, 434; Chem. Centr. 1860, 76; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 5; Rép. chim. pure II, 165.

Eisen. Nach der dritten Methode wird die ebenfalls mit Stärkelösung und Jodkalium auf 50 bis 60° erwärmte Eisenoxydlösung mittelst unterschwefligs. Natrons bis zur Farblosigkeit austitrirt.

H. Fleck (1) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens, welches sich auf die leichte Zersetzbarkeit und Farbenänderung des Berlinerblau's durch ätzende Alkalien gründet. An Normalflüssigkeiten sind erforderlich : eine Lösung von Blutlaugensalz, 50 Grm. im Liter, und eine titrirte Lösung von Natronhydrat, etwa 1 Grm. im Liter enthaltend. Zur Titrirung der letzteren mifst man von einer reinen Eisenchloridlösung (von bekanntem Eisengehalt) soviel ab, dafs dieselbe etwa 1 bis 5 Milligrm. Eisen enthält, verdünnt mit 10 bis 20 Vol. Wasser und fügt auf 1 Th. Eisen 8 bis 9 Th. Blutlaugensalz zu. Die blaue Flüssigkeit wird nun in gelinder Wärme mit kohlens. Natron vorsichtig neutralisirt, bis Lackmuspapier unverändert bleibt, und nun die Aetznatronlösung tropfenweise zugefügt, bis mit dem letzten Tropfen die Farbe des Eisenoxydhydrats deutlich hervortritt. Man erfährt somit das einem bestimmten Gewicht Eisen entsprechende Volum der Aetznatronlösung. Zur Prüfung eines Eisenerzes löst man 1 Grm. in Salzsäure unter Zusatz von chlors. Kali, verdünnt nach völliger Entfernung des freien Chlors auf 1 Liter und vermischt von dieser Lösung 50 bis 100 CC. mit 5 bis 8 CC. der Blutlaugensalzlösung. Nach dem Neutralisiren mit kohlens. Natron erhitzt man zum Sieden und titrirt dann, wie oben, mit Aetznatron. Fleck ist der Ansicht, dafs diese Bestimmungsmethede des Eisens der mittelst übermangans. Kali an die Seite gestellt werden könne; sie ist indessen, wie Fleck selbst bemerkt, nur dann unmittelbar anwendbar,

(1) Aus dem Polytechn. Centralbl. 1859, 758 in Dingl. pol. J. CLIII, 143.

wenn andere schwere Metalle, deren Ferrocyanverbindungen gegen Alkalien dem Berlinerblau sich ähnlich verhalten, nicht zugegen sind.

Zur Erkennung des Eisens neben Chrom löst W. Stein (1) den durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlag in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und kocht dann mit überschüssiger Natronlauge, wodurch mit Ausnahme von Zinkoxyd und Thonerde alle übrigen Oxyde gefällt werden. Der Niederschlag wird dann von neuem in wenig Salzsäure gelöst, die Lösung nahezu mit kohlens. Natron neutralisirt und nach Zusatz von essigs. Natron gekocht. Das ausgefällte Eisenoxyd und Chromoxyd wird nun in möglichst neutraler Lösung mit einigen Krystallen von unterschwefligs. Natron erwärmt, wo nach dem Verschwinden der dunkelrothen Färbung, auch bei Anwesenheit von 999 Th. Eisen auf 1 Th. Chrom, letzteres an der grünen Farbe des Chromchlorids zu erkennen ist. Erkennung von Eisen neben Chrom.

F. Field (2) trennt Eisen von Nickel und Kobalt durch viertelstündiges Kochen der Lösung der salpeters. Salze mit Bleiglätte. Aus dem Filtrat wird das Blei durch verdünnte Schwefelsäure vollständig entfernt und das Nickel, wenn es allein vorhanden ist, mittelst unterchlorigs. Natron als Superoxyd gefällt. Eine ähnliche Trennung des Eisens von Mangan ist von Field (3) schon früher angegeben worden. Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt.

J. Löwe (4) zeigt, daſs dem aus einer Kupfer enthaltenden Lösung durch Ammoniak gefällten Eisenoxyd der Kupferoxydgehalt durch nochmaliges Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak vollständig entzogen werden kann. Trennung v. Eisenoxyd u. Kupferoxyd.

(1) Aus dem Polytechn. Centralbl. 1859, 145 in Arch. Pharm. [2] CI, 316. — (2) Aus Chem. News, Decbr. 10, 1859, in Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 141; Chem. Centr. 1860, 383. — (3) Jahresber. f. 1857, 592. — (4) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1857–1858, 58; J. pr. Chem. LXXVII, 77; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 453.

Zink. Nach A. Streng (1) giebt die von Schaffner (2) beschriebene Zinkprobe für technische Zwecke hinlänglich genaue Resultate, namentlich wenn man (statt der von Barreswil (3) empfohlenen Biscuitscherben) ein 5 Linien langes und 3 Linien breites Stück Druckpapier (zuerst mit Eisenchlorid, dann mit Ammoniak getränkt und mit einem Platindraht beschwert) in die Flüssigkeit bringt, wo sich der Punkt der vollendeten Reaction sehr scharf an der aus braun in grünlich, dunkelgrün und schwarz übergehenden Farbe des an der unteren Glasfläche gut anliegenden Papiers bestimmen läfst.

Braunsteinprobe. G. Nolte (4) empfiehlt zur Braunsteinbestimmung das schon von F. C. Fikentscher angegebene, der Eisenprobe von Fuchs analoge Verfahren, welches im Wesentlichen darin besteht, dafs der Braunstein mit Salzsäure und überschüssigem Kupfer erwärmt und der (auf 2 Aeq. Kupfer 1 Aeq. Manganhyperoxyd entsprechende) Gewichtsverlust des Kupfers bestimmt wird. Um hierbei die Entwickelung von freiem Chlor zu verhindern, fügt Nolte der Probe reines Eisenchlorür zu, welches, indem es in Chlorid übergeht, eben so viel Kupfer als Chlorür löst, als das mittelst des Braunsteins entwickelte Chlor. Es ist indessen erforderlich, da der Braunstein selten frei von Eisenoxyd ist, die Menge von Kupfer, welche diesem Oxyd entspricht, in der Art zu bestimmen, dafs man eine andere Probe des Braunsteins mit Salzsäure bis zur Beendigung der Chlorentwickelung und dann mit Kupferblech erwärmt, dessen Gewichtsverlust ermittelt und von dem bei der Hauptprobe gefundenen abgezogen wird.

Kupfer. M. Plessy und Moreau (5) empfehlen zur Bestimmung des Kupfers die Reduction des Kupferoxyds durch

(1) Dingl. pol. J. CLII, 124. — (2) Jahresber. f. 1856, 745. — (3) Jahresber. f. 1857, 594. — (4) Dingl. pol. J. CLII, 136; Chem. Centr. 1859, 414; Rép. chim. pure I, 497. — (5) Compt. rend. XLVIII, 240; Instit. 1859, 35; Dingl. pol. J. CLI, 390.

metallisches Kupfer in schwach saurer, salmiakhaltiger Lösung in der Siedehitze. Das vielfach angewendete Princip des Verfahrens wie dessen Ausführung bedürfen keiner weiteren Erläuterung. Kupfer.

Galetti (1) empfiehlt zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers die Anwendung einer Auflösung von Ferrocyankalium (im Liter 33,369 Grm. enthaltend und mit 1 CC. 10 Milligrm. Kupfer entsprechend). Die Auflösung der Kupferverbindung in Salpetersäure oder Königswasser wird mit Ammoniak übersättigt, nach viertelstündigem Sieden filtrirt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und dann die Titrirung wie bei einer Silberprobe mittelst Kochsalz vorgenommen. Bei einem Zinkgehalt des Kupfererzes soll das Kupfer zuerst durch Zink ausgefällt werden. Das Verfahren kann, wenn es überhaupt anwendbar ist, nur dann ein zuverlässiges Resultat geben, wenn die Lösung aufser Kupfer keine anderen, durch Ferrocyankalium fällbaren Metalle enthält.

H. Fleck (2) hat an dem von C. Mohr (3) beschriebenen Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Blausäure beziehungsweise des Kupfers vermittelst einer titrirten Cyankaliumlösung zur Erzielung zuverlässigerer Resultate die Modification angebracht, dafs er statt ätzenden kohlensaures Ammoniak unter Erwärmung auf 60° anwendet und der so erhaltenen Kupferlösung 2 Tropfen einer Auflösung von Ferrocyankalium in 20 Th. Wasser zumischt. Bei Zusatz der Cyankaliumlösung färbt sich dann die Flüssigkeit in dem Moment, wo das Kupferammoniakdoppelsalz zerstört ist, roth, ohne einen Niederschlag zu bilden; mit dem letzten Tropfen Cyankaliumlösung verschwindet diese Färbung wieder, indem die

(1) Rép. chim. appliquée I, 410. — (2) Aus dem Polytechn. Centralbl. 1859, 1313 in Chem. Centr. 1860, 22. — (3) Jahresber. f. 1855, 817.

Flüssigkeit farblos wird. Das Auftreten des Ferrocyankupfers deutet somit die Grenze und sein Verschwinden den Schlufs der Reaction an. — Auch F. Field (1) hat seine Erfahrungen über vorstehende (und nach ihm 1857 von Parker angegebene) volumetrische Bestimmungsmethode des Kupfers mitgetheilt.

Erkennung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd.

Zur Erkennung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd in eiweifsfreien Lösungen findet H. Schiff (2) das Verhalten des Eisenchlorids gegen Kupferchlorür anwendbar, aus welchen schon in der Kälte Kupferchlorid und Eisenchlorür entsteht. Versetzt man eine Lösung von Kupferchlorür mit Eisenchlorid und dann mit Schwefelcyankalium, so erfolgt keine Rothfärbung. Eine mit Schwefelcyankalium vermischte Lösung von Eisenchlorid entfärbt sich. Bei eiweifshaltigen Lösungen empfiehlt Schiff die Anwendung von Jodsäure, welcher durch Kupferoxydullösungen Sauerstoff unter Ausscheidung von freiem Jod entzogen wird, welches letztere durch Stärkmehl leicht erkennbar ist. Eine Lösung von Jodsäure zu diesem Zweck erhält man durch Auflösung von gepulvertem Jod in reiner concentrirter Salpetersäure unter allmäligem Zusatz von etwas chlors. Kali. Die farblose Lösung wird verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung (zur Prüfung auf freies Jod) mit Stärkmehl in der Kälte geschüttelt und dann filtrirt. Zur Nachweisung von Kupferoxydul versetzt man die neutrale oder saure Flüssigkeit mit Stärkekleister und dann mit Jodsäure, ohne umzuschütteln. Beim Umschütteln verschwindet die blaue Farbe öfters wieder, indem sich Kupferjodür bildet. Sehr geringe Mengen von Oxydul erkennt man in der Art, dafs man eine dünne Schicht Jodsäurelösung auf die Kupferlösung bringt; die

(1) Aus Chem. News, Dec. 24, 1859 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 142. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 372; J. pr. Chem. LXXIX, 320; Rép. chim. pure II, 88.

Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten erscheint dann violett gefärbt. Alkalische Flüssigkeiten werden vorher mit (eisenfreier) Salzsäure neutralisirt. — Die Zersetzung des Eisenchlorids durch Kupferoxydul läfst sich zur quantitativen Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd, sowie zur Bestimmung des Kupfers überhaupt benutzen. Man vermischt die Kupferoxydullösung so lange mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, bis ein Tropfen davon auf einem weifsen Teller sich mit Schwefelcyankalium röthet. Zur Bestimmung des Kupfers verwandelt man dasselbe durch Kochen mit Traubenzucker in Oxydul und löst dieses in reiner Salzsäure zu Chlorür auf. Auch zur Titrirung der zu Zuckerbestimmungen angewendeten Kupferlösungen läfst sich dieses Verfahren benutzen.

Quecksilber.

Nach C. W. Hempel (1) eignet sich das Jod, im Widerspruch mit einer Angabe von F. Mohr (2), besser als andere Körper zur volumetrischen Bestimmung von Quecksilberchlorür, und, sofern sich das Quecksilber aus allen seinen Lösungen als Chlorür abscheiden läfst, auch zur Bestimmung des Metalls im Allgemeinen. Das Verfahren beruht darauf, dafs sich Quecksilberchlorür beim Schütteln mit einem Ueberschufs einer Lösung von 1 Aeq. Jod in 3 Aeq. Jodkalium auflöst : $Hg_2Cl + 3KJ + J = 2(HgJ + KJ) + KCl$. — Zur Analyse einer Quecksilberoxydverbindung vermischt man dieselbe mit Chlornatrium, Eisenvitriol und mit Natronlauge, digerirt sodann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Umwandlung des Quecksilberoxyduls in Chlorür und schüttelt dann letzteres, nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einer Stöpselflasche, mit einem bestimmten Mafs der Jodlösung (auf 1 Grm. Hg_2Cl etwa 2,5 Grm. KJ und 100 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung)

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 176; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 353; Chem. Centr. 1859, 586; Rép. chim. pure I, 407. — (2) Lehrbuch der Titrirmethode II, 65.

und läfst dann so lange $^1/_{10}$ Lösung (24,8 Grm. im Liter) von unterschwefligs. Natron zufliefsen, bis die Flüssigkeit wasserhell geworden ist. In einem aliquoten Theil der verdünnten Flüssigkeit ermittelt man dann, nach Zufügung von filtrirtem Stärkekleister, den Ueberschufs des unterschwefligs. Natrons mittelst titrirter Jodlösung. Aus dem ganzen Jodverbrauch, nach Abzug des vom unterschwefligs. Natron gebundenen Antheils, berechnet sich das Quecksilber.

Trennung v. Quecksilber und Antimon.

Fr. Field (1) trennt Quecksilber von Antimon, indem er die Schwefelmetalle mit mäfsig starker Salzsäure digerirt, wo sich alles Schwefelantimon, aber keine Spur Schwefelquecksilber auflöst. Da von dem Chlorantimon sich leicht etwas verflüchtigt, so nimmt man die Digestion zweckmäfsig in einem Destillirapparat vor; die übergegangene Flüssigkeit wird der von dem Schwefelquecksilber abfiltrirten zugefügt und dieselbe dann nach starker Verdünnung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus einem Gemenge beider Schwefelmetalle ist es schwierig, mittelst Schwefelammonium, auch bei Abwesenheit von Kupfer, alles Schwefelantimon auszuziehen, und stets lösen sich hierbei Spuren von Schwefelquecksilber. In Schwefelkalium oder Schwefelnatrium löst sich, auch wenn freies Alkali nicht zugegen ist, Schwefelquecksilber vollkommen auf; beim Stehen an der Luft scheidet sich aus dieser Lösung Schwefelquecksilber krystallinisch aus. Vermischt man dieselbe mit arsenigs. oder arsens. Alkali, so fällt ebenfalls Schwefelquecksilber nieder, indem ein Arsen-Schwefelsalz entsteht.

Silber.

J. Löwe (2) schlägt vor, zur genaueren Bestimmung von Silber, Blei, Quecksilber, Wismuth und Cadmium in der Form von Schwefelmetallen diese letzteren nach dem Auswaschen, Trocknen bei 105° und Wägen mit einer

(1) Chem. Soc. Qu. J. XII, 32. — (2) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1857-1858, 54; J. pr. Chem. LXXVII, 73.

Lösung von schwefligs. Natron, zur Entfernung von mitgefälltem Schwefel, zu behandeln und nach dem nochmaligen Auswaschen und Trocknen bei derselben Temperatur wieder zu wägen.

Graeger (1) empfiehlt das Eisenoxyd als Mittel zur Verbrennung oder Einäscherung organischer Substanzen. Dasselbe hindert nicht blofs das Zusammensintern der Asche; es giebt auch einen Theil seines Sauerstoffs an die Kohle ab und nimmt diesen wieder aus der Luft auf. Bei seiner Anwendung wird die zu verbrennende Substanz vorsichtig so weit verkohlt oder geröstet, dafs sie sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben läfst, dieses mit 10 bis 20 pC. (genau gewogen) frisch geglühten Eisenoxyds gemengt und in einer flachen Platinschale erhitzt, bis es ins Glühen geräth. Die ruhig verlaufende, durch weiteres Erhitzen unterstützte Einäscherung ist beendet, wenn keine Fünkchen glühender Kohle mehr wahrzunehmen sind. Das Mehrgewicht gegen das angewendete Eisenoxyd ist das Gewicht der Asche. Bei Anwendung von aus oxals. Eisenoxydul gewonnenem Oxyd löst sich dieses bei Digestion mit concentrirter Salzsäure stets vollständig auf. Bei einem geringen Eisengehalt der Substanz sei dessen Bestimmung in einer ohne Anwendung von Eisenoxyd bereiteten Asche vorzunehmen. Einäscherung.

Al. Müller (2) findet, dafs die Einäscherung noch leichter vor sich geht, wenn man die Menge des Eisenoxyds vermehrt. Er imprägnirt die einzuäschernde Substanz je nach ihrem Gehalt an Alkalien und Phosphor mit so viel Eisenoxyd in salpeters. Lösung, dafs der Asche 20 bis 40 pC. Eisenoxyd zugemischt werden. Er hält es für wahrscheinlich, dafs bei gemeinschaftlicher Anwendung von salpeters. Eisenoxyd und -Natron der ganze Schwefel- und Phosphorgehalt der Substanz in der Asche bleibe.

(1) In der S. 55 angef. Abhandl. — (2) J. pr. Chem. LXXX, 118.

Blausäure.

H. Buignet (1) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Blausäure mittelst einer Auflösung von schwefels. Kupferoxyd, welches im Wesentlichen übereinstimmt mit dem von C. Mohr (2) angegebenen. Es hat demnach dieselben Fehlerquellen, auf welche im Jahresbericht für 1855, S. 818 und für 1858, S. 628 hingewiesen ist.

Mikroscopisch-chem. Reactionen auf Pflanzenstoffe.

J. Sachs (3) hat, ausgehend von der Beobachtung von Piotrowsky (4), dafs verschiedene Eiweifskörper mit Kupferoxyd und Kali behandelt eine characteristische Färbung hervorrufen, das Verhalten von Cellulose, Stärkmehl, Gummi, Dextrin, Traubenzucker, Rohrzucker und von Eiweifsstoffen gegen dieses Reagens geprüft und beschrieben und hält die damit eintretenden Erscheinungen für geeignet, um innerhalb der Zellen die meisten der genannten Körper und selbst gewisse Modificationen der Cellulose von einander zu unterscheiden und somit ihre Vertheilung innerhalb der Pflanze, ihr erstes Auftreten und ihr Verschwinden in gewissen Theilen kennen zu lernen. Zur mikroscopischen Nachweisung von Gerbstoffen benutzt er in ähnlicher Weise die schwarzblauen oder grünlichen Niederschläge, welche mit Eisenoxydsalzen, oder die rothen, gelbrothen und braunrothen Färbungen, welche mit Kali bei Luftzutritt in gerbstoffhaltigen Zellen entstehen. Bezüglich der Einzelnheiten müssen wir auf die Abhandlung verweisen, welcher zwei Tafeln beigegeben sind, auf denen die mit obigen Reagentien in verschiedenen Pflanzentheilen eintretenden Erscheinungen in Farbendruck nachgeahmt sind.

Prüfung des Indigo's.

Jos. Müller (5) beschreibt eine Methode zur Prüfung des Indigs, nach welcher der mit seinem 3fachen Gewicht

(1) In der S. 272 angef. Abhdlg. — (2) Jahresber. f. 1855, 817. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 5; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CVI, 145. — (4) Jahresber. f. 1857, 534. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 325.

Aetzkali und dem 6fachen Gewicht Traubenzucker unter Zusatz von Wasser fein abgeriebene Indig in einer wohl verschlossenen und ganz angefüllten Flasche einige Tage bis zur Entfärbung stehen gelassen und dann in einem durch die Wage ermittelten bestimmten Antheil der klar abgegossenen Flüssigkeit der Indiggehalt durch eine Säure ausgefällt, abfiltrirt und nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen wird. Müller schliefst aus einigen analytischen Versuchen, dafs die Producte, welche sich bei der Reduction des Indigs durch den Zucker in alkalischer Lösung bilden, dieselben seien, welche von Bödecker und Struckmann (1) durch Einwirkung von Kupferoxyd auf Milchzucker bei Gegenwart von einem Alkali erhalten worden sind.

Organische Basen im Allgemeinen.

Nach F. Schulze (2) giebt die saure Flüssigkeit, welche man durch Eintröpfeln von Antimonsuperchlorid in wässerige Phosphorsäure erhält, mit Ammoniaksalzen und vielen organischen Basen Niederschläge, ähnlich wie die Phosphormolybdänsäure von Sonnenschein. Die meisten dieser Niederschläge sind weifslich, flockig, einige besitzen eine characteristische Färbung. So giebt salzs. Brucin, in 1000 Th. Wasser gelöst, mit einigen Tropfen obiger Flüssigkeit einen schön rosenroth gefärbten Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen erst löst, nachher aber um so reichlicher wieder zum Vorschein kommt, indem zugleich die Flüssigkeit eine intensiv carmoisinrothe Färbung annimmt. Bei 10000facher Verdünnung wird die Trübung hell fleischfarben und beim Kochen noch deutlicher wahrnehmbar. Ueber den Grad der Empfindlichkeit dieses Reagens bei einigen anderen organischen Basen macht Schulze noch folgende Angaben : Salpeters. Strychnin in 1000 Th.

(1) Jahresber. f. 1856, 648. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIX, 177; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 127; Chem. Centr. 1859, 388; Rép. chim. pure I, 314.

Organische Basen im Allgemeinen.

Wasser gelöst giebt einen gelblich-weißen käsigen Niederschlag, in 5000 Th. weißliche Flocken, in 25000 Th. geringe Trübung. Mit Chinin, Cinchonin und Veratrin zeigen sich bei $^1/_{1000}$ weißliche oder helle Flocken, bei $^1/_{5000}$ sehr schwache Trübung, über diese Verdünnung hinaus wird die Reaction unmerklich. Narcotin giebt bei $^1/_{1000}$ einen reichlichen gelblich-weißen Niederschlag, bei $^1/_{5000}$ starke, bei $^1/_{25000}$ geringe Trübung. Mit Morphin zeigt sich schon bei $^1/_{1000}$ keine Reaction mehr, mit Codeïn eine starke Trübung. Mit Nicotin bei $^1/_{250}$ eine schwache Trübung, mit Coniin nur Opalisiren. Piperin giebt noch bei ziemlich starker Verdünnung eine deutliche gelbe Fällung; Atropin bei $^1/_{1000}$ einen weißen Niederschlag, der sich beim Erhitzen anfangs löst, bei anhaltendem Kochen aber stärker wird; bei $^1/_{5000}$ nur schwache Trübung. Digitalin bei $^1/_{1000}$ nur geringe Trübung, beim Kochen reichlicher Niederschlag. Aconitin bei $^1/_{1000}$ reichlicher Niederschlag, bei $^1/_{5000}$ starke Trübung, bei $^1/_{25000}$ schwaches Opalisiren. Caffeïn zeigt bei $^1/_{1000}$ keine Reaction, Theobromin nur geringe Trübung. In den meisten Fällen ist Phosphormolybdänsäure das empfindlichere Reagens. Der glasartige salzsäurefreie Rückstand, den man durch Verdampfen des Gemisches von Salzsäure, Antimonsäure und Phosphorsäure erhält, giebt, selbst nicht nach Zusatz von Salzsäure, mit organischen Basen keine Fällung mehr.

Coniin.

A. Lipowitz (1) theilt das Verfahren mit, welches er bei einer gerichtlichen Untersuchung befolgte, deren Resultat die Nachweisung von Coniin im Magen, Dünndarm und der Speiseröhre des vergifteten Individuums war.

Nicotin.

A. Melsens (2) hat Versuche angestellt über die Nachweisung des Nicotins in gefaulten Substanzen und lange begrabenen Leichen, aus welchen er schließt, daß

(1) Pogg. Ann. CVIII, 622. — (2) Aus dem Bullet. de l'acad. royale de méd. de Belgique [2] I, Nr. 9 in Rép. chim. pure I, 232.

man das Nicotin noch lange nach dem Tod entdecken könne, sofern es, und namentlich an Säuren gebunden, bei langsamer Fäulnifs in niederer Temperatur und bei Luftabschlufs nicht zersetzt werde. Bei höherer Temperatur und bei Luftzutritt, welche eine Zersetzung oder Verflüchtigung begünstigen, verschwinde aber die Base, so dafs sie nach dem Verfahren von Stas nicht mehr aufzufinden sei.

H. Schiff (1) empfiehlt zur Nachweisung und Bestimmung von Traubenzucker die Anwendung von neutralem weins. Kupferoxyd, wie man es durch heifse Fällung von Seignettesalz mit Kupfervitriol und Auswaschen mit kaltem Wasser erhalte. Die Lösung desselben in überschüssigem Alkali setze erst nach mehrstündigem Kochen einzelne Flocken von Kupferoxydul ab. Bezüglich der Empfindlichkeit der Zuckerprobe mit alkalischer Kupferoxydlösung erwähnt Schiff, dafs Lösungen von Traubenzucker in (Kalksalze enthaltendem) Brunnenwasser noch bei $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ pC. Zuckergehalt eine Reduction unterhalb des Siedepunktes bewirkten; bei $^1/_{30}$ bis $^1/_{80}$ pC. Zucker zeige sich die Reduction erst nach kürzerem oder längerem Sieden. Bei Zuckerlösungen, welche mit Kupferoxyd keine Reaction mehr geben, sei öfters mit einer alkalischen Suspension von kohlens. Silber beim Erwärmen noch eine Ausscheidung von Metall zu bewirken. In frisch gelassenem Harn von mittlerer Concentration zeige sich bei $^1/_3$ bis $^1/_4$ pC. Zucker noch Ausscheidung von Kupferoxydul, oder wenigstens die eigenthümliche opalisirende Beschaffenheit der Flüssigkeit bei auffallendem Lichte. Ein geringerer Zuckergehalt ($^1/_7$ pC.) sei nur in sehr wässerigem Harn nachweisbar. Die Gährungsprobe könne nur dann ein Resultat geben, wenn der Harn mit alkalischer Kupferlösung noch eine deutliche Kupferoxydulausscheidung be-

Zucker.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 368.

Zucker. wirke, und die Probe durch Kochen des Harns mit ätzendem Alkali, wo sich ein Zuckergehalt durch dunklere Färbung der Flüssigkeit zu erkennen gebe, sei nicht beweisend für das normale Vorkommen von Zucker im Harn, sofern Harn mit Kali gekocht wohl eine dunklere Färbung annehme, als in der Kälte mit Alkali versetzter, die Farbendifferenz verschwinde aber wieder beim Erkalten.

J. Löwenthal (1) findet, dafs die zur Zuckerbestimmung dienende alkalische Kupferoxydlösung haltbarer ist, wenn sie statt mit ätzendem mit kohlens. Natron dargestellt wird. Eine solche Lösung trübe sich weder beim Kochen für sich, noch nach dem Ansäuern mit Essigsäure, und sei auch ebenso empfindlich, wie die mit ätzendem Natron bereitete. Nur wenn die Zuckermenge aus der verbrauchten Kupferlösung bestimmt werde, sei es erforderlich, letzterer vorher ätzendes Natron zuzusetzen, sofern die Farbe der mit kohlens. Natron bereiteten Lösung bei gleichem Kupfergehalt nicht so intensiv sei, als bei Gegenwart von ätzendem Alkali.

J. G. Gentele (2) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Traubenzucker, Rohrzucker und Dextrin. Es gründet sich darauf, dafs eine wässerige Lösung von 1 Th. Ferridcyankalium und $^1/_2$ Th. Kalihydrat auch in der Siedehitze bei Gegenwart von Rohrzucker ihre gelbe Farbe behält, mit Traubenzucker zwischen 60 und 80° sich aber rasch entfärbt, so lange dieser vorhanden ist. Stärkegummi, durch Rösten des Stärkmehls dargestellt, wirkt nicht auf dieses Reagens, selbst nicht nach dem Behandeln mit Salzsäure. Erwärmt man aber Rohrzucker in 40 Th. Wasser gelöst mit $^1/_4$ seines Gewichts Salzsäure auf 54 bis 55°, so verwandelt er sich vollständig in Traubenzucker, welcher sich nach dem Neutralisiren mit kohlens.

(1) J. pr. Chem. LXXVII, 336. — (2) Dingl. pol. J. CLII, 68; Chem. Centr. 1859, 504.

Zucker.

Natron wie oben angegeben verhält. 100 CC. einer Probeflüssigkeit, welche in diesem Volum 10,980 Grm. Ferridcyankalium und 5½ Grm. Kalihydrat enthält, entsprechen nach Gentele's Versuchen 1 Grm. Rohrzucker. Zur Untersuchung eines Gemenges von Rohrzucker und Traubenzucker (Rohzucker, Raffinade oder Syrup) wird 1 Grm. desselben in 40 CC. Wasser gelöst, auf 70° erwärmt und die Probeflüssigkeit vorsichtig zugefügt, bis keine Entfärbung nach 15 bis 20 Secunden mehr stattfindet. Man erhält so die Menge des Traubenzuckers. Zur Ermittelung des Rohrzuckers wird wieder 1 Grm. der Probe in 40 CC. Wasser gelöst und mit 0,25 Grm. concentrirter Salzsäure 10 Minuten auf 55° erwärmt und nach dem Neutralisiren mit kohlens. Natron wie oben titrirt. Der Mehrverbrauch der Probeflüssigkeit entspricht dem Rohrzucker. Oxalsäure und Weinsäure beeinträchtigen die Genauigkeit des Verfahrens, sofern sie die Probelösung ebenfalls entfärben. In dem Fall, wo Dextrin vorhanden ist, räth Gentele, den Traubenzucker sammt dem Dextrin auch mittelst alkalischer Kupferoxydlösung zu ermitteln, wo dann aus der Differenz sich die Menge des letzteren ergebe. — Bei Prüfung von Rohzucker hält es Gentele nach einer späteren Angabe (1) für vortheilhafter, die Probeflüssigkeit auf das fünffache Volum zu verdünnen und dieselbe mit einer Normal-Rohzuckerlösung (3,5 Grm. zu 350 CC. in Wasser gelöst) in der Art zu titriren, daſs 20 CC. der letzteren mit 1 bis 2 CC. concentrirter Salzsäure auf 90° erhitzt, dann mit kohlens. Natron neutralisirt und nun mit der (verdünnten) Probeflüssigkeit bis zur bleibenden Färbung versetzt werden. In gleicher Weise verfährt man bei der Prüfung anderen Materials. Auch zur Ermittelung eines Zuckergehaltes im Bier ist das Verfahren, nach Gentele's Versuchen, anwendbar.

(1) Dingl. pol. J. CLII, 139.

Gerbsäure. Gust. Müller (1) bedient sich zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffs in gerbstoffhaltigen Substanzen einer ähnlichen Methode wie Fehling (2), jedoch mit der Modification, dafs er der Leimlösung, welche als Fällungsmittel benutzt wird und die $^1/_{32}$ Leim enthält, $^1/_4$ des Leims an Alaun zusetzt. Dieser Alaungehalt der Lösung bedingt eine rasche und vollständige Ausscheidung des Niederschlags, so dafs die überstehende Flüssigkeit bald klar wird und die Bildung eines neuen Niederschlags leicht erkannt werden kann. — J. Mulligan und J. Dowling (3) haben nach diesem Verfahren den Gerbsäuregehalt verschiedener Rinden und Gerbematerialien ermittelt.

Hippursäure. R. Wreden (4) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Hippursäure, welches sich auf die vollkommene Ausfällbarkeit derselben durch Eisenchlorid aus neutraler Lösung gründet. Der isabellfarbene Niederschlag, welcher in hippurs. Alkalien durch Eisenchlorid entsteht, hat nach Wreden, bei 100° getrocknet, die Formel $C_{54}H_{24}Fe_2N_3O_{18}$; er ist in Wasser ganz unlöslich, backt in kochendem Wasser zu einer braunen harzartigen Masse zusammen, löst sich aber in heifsem Alkohol in beträchtlicher Menge und krystallisirt daraus in büschelförmigen, rothen, schiefen rhombischen Säulen. Als Normalflüssigkeit bedient sich Wreden einer (chlorür- und salzsäurefreien) Eisenchloridlösung, welche in 2000 CC. 2,0885 Eisen enthält und von der dann jeder CC. 0,010 Grm. Hippursäure entspricht; oder besser einer mit neutralem hippurs. Natron (von bekanntem Hippursäuregehalt) titrirten und dann auf obige Verdünnung gebrachten Lösung von Eisenchlorid. Der Endpunkt der Reaction, d. h. der zugesetzte geringe Ueberschufs von Eisenchlorid, wird daran erkannt,

(1) Dingl. pol. J. CLI, 69; Chem. Centr. 1859, 42; Rép. chim. appliquée I, 250. — (2) Jahresber. f. 1858, 683. — (3) Chem. Gaz. 1859, 430. — (4) Petersb. Acad. Bull. XVII, 500 u. 513; J. pr. Chem. LXXVII, 446; Chem. Centr. 1859, 552.

dafs in wenigen Secunden eine blaue Färbung entsteht, wenn man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein doppeltes Stück Filtrirpapier drückt, welches auf einem mit Ferrocyankalium getränkten Papier liegt. Zur Bestimmung der Hippursäure im Harn versetzt man 60 CC. Harn mit 30 CC. einer Barytlösung, welche auf 1 Vol. kalt gesättigter salpeters. Barytlösung 2 Vol. kalt gesättigtes Barytwasser enthält. Von der abfiltrirten Flüssigkeit werden 75 CC. (entsprechend 50 CC. Harn) vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und dann die titrirte Eisenchloridlösung mit der Vorsicht zugefügt, dafs man nach jedem verbrauchten halben CC. einen Tropfen auf obige Weise prüft, wobei auf die Intensität des blauen Flecks Rücksicht zu nehmen ist. Bei Harn von gröfserem Phosphorsäuregehalt (über 0,16 pC.) ist die Menge der zuzufügenden Barytlösung entsprechend zu vermehren. Im gesunden Menschenharn findet Wreden 0,21 bis 0,57 pC., im Mittel 0,308 pC. Hippursäure. Selbstverständlich kann zur Hippursäurebestimmung nur frischer, nicht gefaulter Harn angewendet werden.

Hippursäure.

P. J. van Kerckhoff (1) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um ein Verfahren aufzufinden, die Reinheit des Rüböls zu bestimmen. Von den bis jetzt zur Erkennung mehrerer Oele in einem Gemenge vorgeschlagenen Methoden hebt er hervor, dafs weder der verschiedene Erstarrungspunkt, noch das Verhalten gegen Ammoniak oder Chlorwasser (2) nach Fauré oder gegen Schwefelsäure und chroms. Kali nach Penot hierzu dienen könne. Mittelst concentrirter Schwefelsäure werde, wie Heidenreich angebe, Rüböl grün und Leinöl dunkelrothbraun gefärbt; die Angaben Calvert's (3) über das Verhalten

Prüfung fetter Oele.

(1) Scheik. Onderz., II. deel, 3. stuk, Onderz., 371; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 26. — (2) Dem Rüböl beigemengter Thran lasse sich jedoch durch Schütteln mit Chlorwasser erkennen. Letzterer färbe sich dabei dunkler. — (3) Jahresber. f. 1854, 751.

Prüfung fetter Oele. der fetten Oele gegen Schwefelsäure werden von Kerckhoff nicht bestätigt, wohl aber lasse sich mittelst Natronlauge Thran oder Fischöl durch die entstehende dunklere Färbung erkennen; zur Nachweisung von Leinöl im Rüböl sei Natronlauge nicht brauchbar. Zur Unterscheidung trocknender Oele von nicht trocknenden läfst sich (untersalpetersäurehaltige) Salpetersäure recht gut benutzen. Ricinusöl ist das einzige trocknende Oel, welches wie ein nicht siccatives hierbei fest wird. Zur volumetrischen Bestimmung der relativen Mengen von Rüböl, Bombay-Colzaöl, Leinöl, Leindotteröl und einiger anderen Oele in einem Gemenge derselben empfiehlt Kerckhoff eine Lösung von übermangans. Kali, sofern nach seinen Versuchen merklich verschiedene Mengen von jedem dieser Oele erforderlich sind, um ein und dasselbe Volum der Chamäleonlösung (von beliebiger Stärke) in gleicher Zeitdauer zu entfärben (1). 15 CC. einer Chamäleonlösung entfärbten sich im Mittel durch 3,21 CC. Rüböl oder durch 1 CC. Leinöl. Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der von Kerckhoff mit verschiedenen Oelen erhaltenen Resultate :

		Relat. Vol. der durch Chamäleon entfärbten Oele	spec. Gew.
Rüböl	von Brassica campestris	321	0,9143
	von Brassica praecox (Sommersaat)	310	0,9171
	von Brassica rapa oleifera annua	314	0,9192
Bombay-Colzaöl		190	0,9152
Leinöl		100	0,9337
Leindotteröl; v. Camelina sativa		101	0,9234
Oel von weifsem Senf		387	0,9153
Oel von Hanfsamen		283	0,9267.

(1) Kerckhoff giebt weiter an, dafs eine mangansäurehaltige Lösung von übermangans. Kali beim Schütteln mit vorsichtig zugesetztem Rüböl grün werde, nicht aber bei Abwesenheit von Mangansäure.

Hat ein Oel ein gröfseres spec. Gew. als 0,9134 (aber unter 0,9192) und steigt das zur Entfärbung des Chamäleons erforderliche relative Volum auf 321, so ist das Oel lediglich ein Gemenge von Oelen verschiedener Brassicaarten, wenn es aufserdem durch rauchende Salpetersäure ganz erstarrt. Ueberschreitet das spec. Gew. nicht die Zahl 0,9152 und bedarf man ein zwischen 321 und 190 liegendes Volum zur Entfärbung, so kann man auf eine Beimengung von Bombay-Colzaöl schliefsen, wenn die Probe mit Salpetersäure ebenfalls noch völlig erstarrt. Ist dies letztere aber nicht der Fall und ist das zur Entfärbung nöthige Volum kleiner als 321, so ist eine damit im Verhältnifs stehende Verfälschung mit Leinöl oder Leindotteröl anzunehmen. Kerckhoff überzeugte sich durch directe Versuche, dafs die so erhaltenen Resultate zuverlässig sind.

Pincus (1) empfiehlt zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Senföl in alkoholischer oder wässeriger Lösung, diese letztere einige Minuten in einem Kölbchen mit etwas Kali oder Natron zu kochen, wo sich etwas Ammoniak entwickele und Schwefelalkalimetall erzeuge, welches letztere mittelst Nitroprussidnatrium leicht erkennbar ist. Die erkaltete Flüssigkeit riecht deutlich nach Knoblauchöl (richtiger nach Sinapolinschwefelwasserstoff $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$). In einem Loth einer Flüssigkeit, welche auf 1 bis 2 Quart Spiritus oder Wasser nur einen Tropfen Senföl enthält, gelingt die Nachweisung noch sicher. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit nicht klar und farblos, so destillirt man sie (bei Alkoholgehalt nach Zusatz von Wasser) und benutzt das Destillat zu obiger Reaction. Nachweisung von Senföl.

C. Bödeker (2) hat ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Albumins und Syntonins beschrieben, Albumin.

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 112; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 410. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 195; Zeitschr. f. rationelle Med. v. Henle und Pfeufer (neue Reihe) V, 320; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 858; Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CIII, 281; J. pharm. [3] XXXVI, 390; Rép. chim. pure I, 524.

Albumin. welches sich auf deren Ausfällbarkeit durch Ferrocyankalium aus essigs. Lösung gründet. Der Niederschlag, welcher durch gelbes Blutlaugensalz in einer essigs. Lösung von Albumin oder Syntonin entsteht, ist kalifrei; bei 120° getrocknet hat die Albuminverbindung (mit Zugrundelegung der von Lieberkühn (1) aufgestellten Albuminformel) die Zusammensetzung $C_{144}H_{112}N_{18}O_{44}S_2$, H_2FeCy_3; für die Syntoninverbindung berechnet Bödeker aus den bis jetzt bekannten Analysen des Muskelfaserstoffs die Formel $C_{144}H_{112}N_{18}O_{42}S$, H_2FeCy_3. Es werden hiernach durch 211 Th. (1 Aeq.) krystallisirtes Blutlaugensalz 1612 Th. Albumin oder 1580 Th. Syntonin ausgefällt. Von Bödeker angestellte vergleichende volumetrische und Gewichtsbestimmungen geben diesen Verhältnissen in der Art sich nähernde Resultate, daſs ihm das Verfahren bei häufig vorzunehmenden Bestimmungen des Albumingehalts von Flüssigkeiten, z. B. von Harn nach Scharlachfiebern oder bei Bright'scher Krankheit, brauchbar erscheint. Die Normalflüssigkeit enthält 1,309 Grm. krystallisirtes Blutlaugensalz in reinem Wasser zu 1000 CC. gelöst; jeder CC. entspricht dann 0,01 Albumin. Von der mit dem gleichen Volum Essigsäure versetzten (wenn nöthig filtrirten) Albuminlösung werden 5 CC. mit ebensoviel Blutlaugensalzlösung durch anhaltendes Schütteln gemischt und auf ein zuerst mit Essigsäure befeuchtetes, dann mit heiſsem Wasser ausgewaschenes Filter gebracht. Bei überschüssigem Blutlaugensalz ist das schwach gelbliche Filtrat klar, bei Albuminüberschuſs aber meist trübe und wird dann nicht sowohl von Blutlaugensalz, als auch öfter von der sauren Albuminlösung getrübt. Je nach dem Resultat dieser ersten Probe mischt man dann eine zweite, dritte, vierte oder fünfte, bei der jedesmal entweder das Blutlaugensalz oder das Albumin verdoppelt wird, bis man

(1) Jahresber. f. 1852, 692.

findet, dafs diejenige Lösung, von der bisher zu wenig vorhanden war, jetzt im Ueberschufs vorhanden ist; durch einen neuen Versuch mit einer mittleren Menge wird die Grenze endlich enger gezogen, bis zur genügenden Schärfe. Bei der Probe eines Filtrats auf überschüssige Blutlaugensalzlösung mittelst Albumin darf von letzterem nicht zuviel zugefügt werden, sofern die Löslichkeit des Ferrocyanwasserstoff-Albumins in überschüssiger Albuminlösung leicht eine Täuschung veranlafst. Albumin.

Auch Scheurer-Kestner (1) hat eine volumetrische Bestimmungsmethode des zu technischen Zwecken verwendeten Albumins angegeben. Die dem käuflichen Albumin beigemengten fremden Materien sind entweder unlösliche (coagulirtes Albumin, Caseïn), oder lösliche (Gummi, Gelatin, Dextrin). Bei der Prüfung löste man bisher gleiche Quantitäten der Proben in Wasser und verglich die unlöslich gebliebenen Rückstände. Die Probe, welche den geringsten Rückstand liefs, war in dieser Beziehung die beste. Es wurde dann mit jeder eine Farbe aufgedruckt und die Menge des in Auflösung befindlichen wirksamen Albumins aus dem Grade des Anhaftens des fixirten Pulvers an das Gewebe beurtheilt. Bisweilen wurde auch das Albumin in der Kälte aufgelöst, die klar abgegossene Lösung zum Sieden erhitzt und das getrocknete Coagulum gewogen. Nach dem von Scheurer-Kestner empfohlenen Verfahren wird je ein Grm. der zu vergleichenden Albuminprobe in 1 Liter Wasser gelöst und jede Lösung dann mit dem nämlichen Volum (einigen CC.) verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Man versetzt dann ein bestimmtes Volum der Auflösung so lange (und stets bei derselben Temperatur) mit übermangans. Kali, bis dessen Farbe bleibt, und bringt dann eine bekannte (und für alle Proben

(1) Aus dem Bullet. de la société de Mulhouse 1859, Nr. 146 in Rép. chim. appliquée I, 216.

gleiche) Menge schwefels. Eisenoxydul hinzu. Indem man den Ueberschufs dieses letzteren wie bei einer Eisenprobe ermittelt, hat man aus der Differenz einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Güte des Albumins. Barreswil macht darauf aufmerksam, dafs dieses in vielen Fällen ausreichende Verfahren auch leicht täuschen könne, sofern gefaultes Albumin oder solches, welches zur Conservirung mit schwefligs. Alkalien versetzt sei, einen gröfseren Verbrauch von übermangans. Kali veranlasse. Auch seien andere Verdickungsmittel nicht ganz ohne Wirkung auf letzteres; Gummi und Leim entfärben nur $^1/_{20}$ des übermangans. Kali's, welches von Albumin entfärbt wird.

Prüfung des Leims.

Weidenbusch (1) beschreibt ein Verfahren zur Werthbestimmung von Leim, welches darauf beruht, dafs bei Gypsstäbchen (aus gebranntem Gypspulver nach dem Anrühren mit Wasser in einer Form von Speckstein gegossen), welche mit Lösungen verschiedener Leimsorten getränkt sind, verschiedene Belastungen nöthig sind, um sie zu zersprengen.

Prüfung der Milch.

In Folge einer Angabe von Rueff, dafs die polizeiliche Prüfung von Milch mittelst des Aräometers unzuverlässig sei, zeigt W. Dankworth (2), wie früher schon Otto (3), dafs die mittelst der Dörffel'schen oder einer anderen für diesen Zweck construirten Milchwage zu erlangenden Resultate hinlänglich genau sind. Er theilt aufserdem Genaueres mit, wie in der Stadt Magdeburg die Controle des Milchverkaufs polizeilich gehandhabt wird.

Daubrawa (4) beschreibt ein Verfahren zur Milchprüfung, welches sich darauf gründet, dafs aus einem bestimmten Volum Milch (von dem mittleren spec. Gew. 1,03 und 87,4 pC. Wassergehalt) durch das doppelte Volum

(1) Dingl. pol. J. CLII, 204; Chem. Centr. 1859, 434. — (2) Arch. Pharm. [2] C, 257. — (3) Jahresber. f. 1857, 607. — (4) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 439; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 349; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 426.

Weingeist von 0,833 spec. Gew. das Caseïn und die Butter ausgefällt wird, während die klar abfiltrirte Flüssigkeit ein so viel mal 0,004 gröſseres spec. Gew. als 0,905 (dem spec. Gew. einer Mischung von reinem Wasser und Weingeist, wie sie bei obigem Verhältniſs von Milch und Weingeist bei 15° entsteht) zeige, als Procente Milchzucker in derselben sich aufgelöst befinden. Die Menge des abfiltrirten Caseïns und der Butter wird (in einer hierzu von Daubrawa beschriebenen Röhre) dem Volum nach bestimmt, oder auch in folgender Weise berechnet. Hat die Milch z. B. das spec. Gew. von 1,0285, so enthält sie durchschnittlich 90,02 pC. Wasser; an Milchzucker seien gefunden 4,25 pC. Durch Abzug des Wasser- und Milchzuckergehaltes (90,02 + 4,25) von dem spec. Gew. (102,85) erhält man die Menge des Caseïns und der Butter (8,58 pC.).

E. Scriba (1) bestätigt, nach gemeinschaftlich mit Simon und Büchner angestellten Versuchen, die Empfindlichkeit und Sicherheit des von Brücke (2) angegebenen Verfahrens zur Erkennung von Blutflecken. Ein Auszug eines nur wenige Linien groſsen Blutfleckens auf Leinwand, Baumwolle, Holz oder Metall giebt Tausende unter dem Mikroscop sichtbare Krystalle des Blutfarbstoffs (Hämin). Am schnellsten gelangt man zum Ziel, wenn man den Flecken mit der Leinwand, dem wollenen oder baumwollenen Zeug oder Holz, oder die vom Metall abgeschabte Substanz unmittelbar mit wenig Eisessig kocht, einige Tropfen der Auflösung bei 40 bis 60° zur Trockene verdampft und den Rückstand unter dem Mikroscop durchsucht. Bei frischen noch stark gefärbten Flecken oder eingetrocknetem Blut ist ein Zusatz von Chlornatrium nicht nöthig; ist aber der Blutflecken schon alt oder theilweise mit Wasser ausgewaschen, so daſs die im Blut enthaltenen Erkennung von Blutflecken.

(1) N. Jahrb. Pharm. XI, 289; Rép. chim. appliquée I, 419. — (2) Jahresber. f. 1857, 609.

Salze entfernt sind, dann ist ein Zusatz einer Spur Chlornatrium beim Kochen oder vor dem Abdampfen unerläſslich und in gerichtlichen Fällen stets anzurathen. Die Bildung der Krystalle gelingt noch mit Blutflecken auf Leinwand, die dreimal mit Wasser ausgewaschen waren und kaum noch röthlich gefärbt sind. Nach Merck's Angabe enthalten die aus fibrinfreiem Blut und Eisessig in gröſserer Menge dargestellten Krystalle 85 pC. organischer Substanz und 15 pC. Eisenoxyd und Chloralkalimetall.

Erkennung von Samenflecken.

J. L. Lassaigne (1) hat das Verhalten von Samenflecken auf Geweben mit dem von Flecken albuminöser und anderer Substanzen verglichen. Er findet, daſs ein Eiweiſsfleck durch eine Auflösung von Bleioxyd in Kali schon nach 10 Minuten durch Bildung von Schwefelblei fahlgelb bis braun gefärbt werde, was bei Samenflecken (aber auch bei solchen von Leim, Kleister u. s. w.) nicht eintritt.

Apparate.

H. Schiff (2) beschrieb ein einfaches Standlöthrohr. Darüber, wie man die mittelst eines Löthrohrs hervorzubringende Hitze steigern könne, und einige neue Löthrohr-Manipulationen machte H. Wurtz (3) Mittheilung. Universal-Platintriangel beschrieb Jenzsch (4).

Einen Apparat zur organischen Analyse unter Anwendung von Leuchtgas als Brennmaterial beschrieb Berthelot (5).

(1) Aus d. Journ. de médic. de Bruxelles, Nov. 1858, 464 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 75. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXI, 368; Dingl. pol. J. CLIII, 415. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVII, 179. — (4) Dingl. pol. J. CLI, 425. — (5) Compt. rend. XLVIII, 469; Instit. 1859, 77; mit Abbildungen Ann. ch. phys. [3] LVI, 214.

Apparate.

Wich (1) untersuchte schwedisches Filtrirpapier. Solches gab (lufttrocken) 0,3 bis 0,6 pC. Asche; in einem Falle, wo die Asche 0,43 pC. betrug, hatte diese die Zusammensetzung :

SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	Alkali	SO_3	PO_5	Cl u. CuO
31,88	21,38	11,30	14,36	9,36	7,64	2,16	1,68	0,24	Spuren

Warme verdünnte Salzsäure entzog diesem Papier bald wahrnehmbare Mengen von Kalk und Phosphorsäure, Kalilauge entzog Kieselsäure und Thonerde. Gewöhnliches deutsches Druckpapier gab 0,75 pC. Asche. — Einen selbstthätigen Auswaschapparat beschrieb Cloëz (2).

Einen Regulator, um ein mittelst Leuchtgas erhitztes Wasserbad bei einer constanten Temperatur zu erhalten, beschrieb J. Waterhouse (3).

E. Reichardt (4) beschrieb einen Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und anderen Gasen. Gaultier de Claubry (5) erstattete Bericht über Tiffereau's Apparat zum Aufsammeln, Messen und Umfüllen der Gase in chemischen Laboratorien.

C. Scheibler (6) machte Mittheilung über eine Methode, Buretten, Pipetten u. a. zu calibriren, A. Lipowitz (7) über eine neue Art Quetschhahn.

M. H. Jacobi (8) beschrieb einen als „Separator" benannten Apparat, dessen Aufgabe es ist, die z. B. bei einer Destillation ablaufende Flüssigkeit, je nachdem ihr spec. Gew. nach einer oder der anderen Seite von einem gegebenen spec. Gew. abweicht, in eines oder das andere der dazu bestimmten Sammelgefäſse aufzufangen.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 187. — (2) Aus d. Recueil des travaux de la soc. d'émulation pour les sciences pharmaceutiques II, 238 in Rép. chim. appliquée I, 183. — (3) Rep. 28. Br. Assoc., Not. and Abstr. 71. — (4) Arch. Pharm. [2] XCVII, 286. — (5) Aus d. Bull. de la soc. d'encouragement, Juli 1859, 401 in Dingl. pol. J. CLIV, 260. — (6) J. pr. Chem. LXXVI, 177. — (7) Pogg. Ann. CVIII, 361. — (8) N. Petersb. Acad. Bull. I, 85.

Technische Chemie.

Metalle. Silber. C. Stölzel (1) beschrieb ein Verfahren, versilberte Kupferabfälle zu entsilbern. Bei Behandlung derselben mit Salpetersäure von 1,50 spec. Gew., oder mit etwas weniger concentrirter die mit hinreichend viel Schwefelsäurehydrat versetzt ist, oder am einfachsten mit Schwefelsäurehydrat, dem 5 pC. Natronsalpeter zugesetzt sind, bei 100° wird das Silber rasch, nicht aber das Kupfer gelöst.

Kupfer. Stölzel hat ferner (2) über das Schmelzen und Gießen solcher entsilberter Kupferabfälle, und des Kupfers überhaupt, Mittheilung gemacht.

Zur Ausziehung des Kupfers aus Erzen, die Malachit oder Kupferlasur neben so viel kohlens. Kalk enthalten, daß die Anwendung von Säuren nicht zulässig ist, empfiehlt A. Stromeyer (3), das Erzpulver mit einer gemischten Auflösung von unterschwefligs. und schwefligs. Natron zu kochen, wo unterschwefligs. Kupferoxydul-Natron $Cu_2O, S_2O_2 + 3(NaO, S_2O_2)$, dessen Lösung durch kohlens. Alkalien nicht gefällt wird, in Lösung geht (durch das schwefligs. Natron wird das Kupferoxyd zu Oxydul redu-

(1) Dingl. pol. J. CLIV, 51; Rép. chim. appliquée I, 470. Darüber, daſs dies Verfahren schon früher in England und in Frankreich üblich war, vgl. Rép. chim. appliquée I, 519. — (2) Dingl. pol. J. CLIV, 193. — (3) Aus d. Bergwerksfreund, XXII. Bd., in Dingl. pol. J. CLIV, 428; Chem. Centr. 1860, 82.

cirt), aus dieser Lösung das Kupfer mittelst Schwefelnatrium als Halb-Schwefelkupfer zu fällen und aus letzterem durch Rösten u. s. w. das Kupfer zu gewinnen. Stromeyer giebt Anleitung zur Darstellung der bei diesem Verfahren in Anwendung kommenden chemischen Präparate und zur Ergänzung des Verbrauches durch Verwerthung der bei dem Processe selbst fallenden Nebenproducte. — G. Bischof (1) hat bezüglich dieses Verfahrens Bemerkungen gemacht und von G. Bischof d. j. angestellte Versuche mitgetheilt, nach welchen dasselbe weniger practisch erscheint.

Blei.

Bei dem Joachimsthaler Schmelzproceſs sammelt sich das in den Erzen in geringer Menge enthaltene Wismuth im Reichblei an, und beim Treibproceſs oxydirt sich zuerst das Blei und gegen das Ende des Treibens entsteht eine grüne wismuthhaltige (s. g. schwarze) Glätte, deren Reduction wismuthhaltiges Blei von schwankendem Wismuthgehalt giebt. Die Trennung der hierin enthaltenen Metalle gelang bei Versuchen, welche Patera (2) anstellte, nicht auf nassem Wege, auch nicht durch Umwandlung der schwarzen Glätte in Chlormetalle und Scheidung des flüchtigeren Chlorwismuths vom Chlorblei, wohl aber durch Reduction der Glätte und Abtreiben des wismuthhaltigen Blei's auf einem Teste, wo zuerst sich nur das Blei oxydirt und reines Wismuth zurückbleibt, das auf einem neuen Teste bis zum Silberblicken abgetrieben wird; das so erzeugte reine Wismuthoxyd wird reducirt. Da das Wismuth sich schwieriger oxydirt, als das Blei, gelang es auch, durch die Einwirkung von reinem Blei auf geschmolzene schwarze Glätte einen fast reinen Wismuthregulus zu erhalten.

Ueber das Verhalten von kupferhaltigem Blei bei Pattinson's Proceſs vgl. S. 201 dieses Berichtes.

(1) Dingl. pol. J. CLV, 421. — (2) Aus d. Ber. über d. erste allgem. Versammlung v. Berg- u. Hüttenmännern zu Wien in Dingl. pol. J. CLIII, 423; Chem. Centr. 1859, 954; Rép. chim. appliquée I, 513.

A. Streng (1) fand in früher dargestelltem, zu Gufssachen sehr geeignetem Oberharzer Hartblei 18,14, in neuerdings dargestelltem, für diesen Zweck weniger geeignetem 25,4 pC. Antimon.

Eisen u. Stahl.

Unter den Veröffentlichungen des Jahres 1859, welche auf Eisenfabrikation Bezug haben, machen wir hier folgende namhaft. Bleekrode (2) machte Mittheilungen über die Zusammensetzung von Schlacken, die von alten Eisenwerken in den Niederlanden herstammen, die Folgerungen bezüglich des damals angewendeten Verfahrens der Eisengewinnung, und die Zusammensetzung der in den Niederlanden vorkommenden Eisenerze. J. Whitley (3) beschrieb einen Schmelzofen zur Gewinnung von Eisen und anderen Metallen aus ihren Erzen, in welchem der Wind durch Exhaustionsapparate, statt durch Gebläse, gegeben wird. Schafhäutl's Mittheilungen über weifses und graues Roheisen, Graphitbildung u. a. vgl. S. 203 ff. dieses Berichtes. Lan (4) hat über die Frage, ob in der geschmolzenen Eisenmasse eines Hohofens die verschiedenen übereinander liegenden Schichten eine Verschiedenheit der Zusammensetzung zeigen, Untersuchungen begonnen, welche indefs bis jetzt über diese Frage noch nicht definitiv zu entscheiden scheinen. Beiträge zur Erklärung des Puddelprocesses veröffentlichte O. Zobel (5).

Eingehende Untersuchungen über die chemischen Vorgänge bei dem Feinen des Gufseisens zu Stahl oder zu

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenmännischen Zeitung 1859, Nr. 8 in Dingl. pol. J. CLI, 389. — (2) Rép. chim. appliquée I, 152. Wir tragen hier noch nach, dafs eine alte Eisenschlacke, die bei Lochgoilhead in Argyleshire (Schottland) gefunden wurde, von J. Kyle analysirt worden ist (Rep. 27. Br. Assoc. f. 1857, Not. and Abstr., 52). — (3) Aus d. London Journ. of Arts, Juni 1859, 329 in Dingl. pol. J. CLIII, 346. — (4) Ann. min. [5] XV, 210. — (5) Dingl. pol. J. CLIV, 111.

Eisen veröffentlichte Lan (1), Janoyer (2) über die Fabrikation von körnigem Eisen und Stahl in Puddelöfen, Gruner (3) über die Fabrikation des Puddel- und des Schmelzstahls; J. Spence (4) beschrieb Verbesserungen in der Puddelstahl-Fabrikation. P. Tunner (5) berichtete über die Fortschritte der Bessemer'schen Frischmethode und Stahlbereitung (6) in Schweden; über dieselbe Art der Stahlbereitung sprach sich auch Delvaux de Feuffe (7) aus. Bessemer selbst (8) beschrieb einen verbesserten Ofen zur Erzeugung von Eisen und Stahl, und besprach nochmals sein Verfahren und die Erfolge, die dasselbe bereits ergeben (9). Ueber Uchatius' Verfahren (10), Gufsstahl darzustellen, machte Th. Spencer (11) Mittheilungen. Chenot's Verfahren, Eisenerze mittelst Kohle (12) zu schwammförmigem Metall zu reduciren und Stahl zu erzeugen, wie es jetzt in Belgien und in Frankreich ausgeübt wird, wurde von J. Ziane (13) beschrieben. Die Gufsstahlgewinnung nach den Verfahrungsweisen von Uchatius und von Chenot wurde durch Tunner (14) besprochen. Eisen u. Stahl.

(1) Ann. min. [5] XV, 85; Dingl. pol. J. CLVI, 293, 366. — (2) Ann. min. [5] XV, 147. Ueber die Erzeugung von körnigem Stabeisen machte auch Tunner Mittheilungen (aus d. Berg- u. Hüttenmännischen Jahrbuche, VIII, 164 durch Hartmann's Berg- u. Hüttenmännische Zeitung 1859, Nr. 22 in Dingl. pol. J. CLII, 434). — (3) Ann. min. [5] XV, 291. — (4) Aus d. Mechanic's Magazine, Mai 1859, 302 in Dingl. pol. J. CLIII, 140. — (5) Aus d. Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen, 1859, Nr. 13, 30 u. 31 in Dingl. pol. J. CLII, 118; CLIII, 277. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1856, 785 f. — (7) Aus d. Revue universelle des mines, April- u. Maiheft 1859, durch Hartmann's Berg- u. Hüttenmännische Zeitung 1859, Nr. 19 in Dingl. pol. J. CLII, 292. — (8) Aus d. Mechanic's Magazine, Mai 1859, 317 in Dingl. pol. J. CLIII, 138. — (9) Aus d. London Journ. of Arts, Juli 1859, 32 in Dingl. pol. J. CLIII, 270. — (10) Jahresber. f. 1856, 784 f. — (11) Aus d. London Journ. of Arts, Februar 1859 in Chem. Gaz. 1859, 73. — (12) Nicht mehr mittelst des sonst (vgl. Jahresber. f. 1849, 623) versuchten über Kohlen zersetzten Wasserdampfs. — (13) Aus d. Revue universelle des mines, März 1859, 99 in Dingl. pol. J. CLIII, 26. — (14) Aus d. Berg- und Hüttenmännischen Jahrbuche VIII, 151 in Dingl. pol. J. CLIII, 30.

Saunderson's Versuche und Ansichten über die Bildung des Stahls vgl. S. 206. Zur Wiederherstellung von verbranntem Stahl will **Rigaut** (1) ein sicheres Mittel (Ablöschen in einem Bade aus Hammeltalg, Rapsöl und Kienrufs) gefunden haben. Ueber die vorzüglichen Eigenschaften des Wolframstahls (2) hat **J. Sperl** (3) Mittheilungen gemacht; auch über die Darstellung desselben sind weitere Angaben veröffentlicht worden (4). Ueber die Verbesserung des Stahls durch Ertheilung eines Aluminiumgehaltes hat sich **S. B. Rogers** (5) ausgesprochen.

Schwefelsäure. **W. Knocke** (6) beschrieb die Darstellung von Schwefelsäure beim Rösten von Kupfererzen in Schachtöfen zu Oker am Harz. **Krafft** (7) theilte Versuche mit, nach welchen Gutta-Percha, die man als Surrogat des Blei's zum inneren Ueberzug der Schwefelsäure-Kammern vorgeschlagen hat, hier so stark angegriffen wird, dafs diese Anwendung derselben unzulässig ist.

W. Neath (8) will die aus den Bleikammern entweichenden salpetrigen Dämpfe in der Art auf Ammoniak verwerthen, dafs er sie zugleich mit Wasserdampf über rothglühende Holzkohle leitet; das Ammoniak wird dann durch mit Schwefelsäure getränkte Coaksstücke absorbirt.

(1) Aus d. Bulletin de la Soc. d'Encouragement, August 1859 in Rép. chim. appliquée I, 445. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 645. — (3) Aus d. Bericht über die erste allgemeine Versammlung von Berg- u. Hüttenleuten zu Wien in Dingl. pol. J. CLIII, 265. — (4) Aus d. Kölnischen Zeitung 1859, Nr. 167 in Dingl. pol. J. CLIII, 268. — (5) Aus d. Mining Journal 1859, 118 durch d. Wochenschrift d. schlesischen Vereins f. Berg- u. Hüttenwesen 1859, Nr. 28 in Dingl. pol. J. CLIII, 156. — (6) Aus d. Berg- u. Hüttenmännischen Zeit., 1859, Nr. 40 u. 43 in Dingl. pol. J. CLIV, 181. — (7) Rép. chim. appliquée II, 305. — (8) Rép. chim. appliquée I, 328.

L. A. Possoz (1) liefs sich ein Verfahren zur Fabrikation der Oxalsäure in England patentiren, nach welchem Aetzkali oder Aetznatron mit organischen Substanzen in der Art erhitzt wird, dafs sich oxals., essigs. und kohlens. Alkali (bei Anwendung stickstoffhaltiger organischer Substanz auch Ammoniak) bildet (2). Oxalsäure.

D. A. van Bastelaer (3) hat seine Analysen verschiedener im Handel vorkommender schlechter Potasche-Sorten veröffentlicht. Potasche.

W. Wallace (4) hat Vorschläge gemacht, wie der Kelp in besserer Weise, als dies jetzt geschieht, dargestellt werden könnte, und namentlich eine bessere Art der Einäscherung, wo ein Verlust an Jod und die Bildung von Schwefelmetallen vermieden würde, befürwortet. — J. Lamont (5) fand in s. g. „Cudweed"-Kelp, welcher in gewöhnlicher Weise auf der Insel Uist (Hebriden) dargestellt war, 3,0 pC. Feuchtigkeit, 60,9 lösliche (*a*) und 36,1 unlösliche (*b*) Salze, und in diesen : Kelp.

a		*b*	
Schwefels. Kali	7,74	Schwefelcalcium	2,09
Chlorkalium	19,86	Phosphors. Kalk	6,44
Chlornatrium	3,47	Kohlens. Kalk	11,17
Jodnatrium	0,20	Magnesia	5,70
Schwefelnatrium	2,92	Thonerde	0,23
Unterschwefligs. Natron	1,98	Eisenoxyd	1,42
Schwefligs. Natron	2,71	Kiesels. Kalk *)	2,77
Schwefels. Natron	15,10	Sand	1,65
Phosphors. Natron	0,95	Kohlige Substanz	3,30
Kohlens. Natron	5,15	Verlust	1,33
Verlust	0,82	Summe	36,1
Summe	60,9		

*) als 2 CaO, SiO_3 berechnet.

Ein aus *Laminaria digitata* in verbesserter Weise — durch Auskochen des Tangs mit wenig Wasser, Ein-

(1) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, August 1859, 125 in Dingl. pol. J. CLIV, 60. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 242. — (3) Aus d. Journ. de pharm. d'Anvers XV, 172 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 94. — (4) Chem. Gaz. 1859, 392. — (5) Chem. Gaz. 1859, 209.

dampfen des Decocts und behutsames Einäschern des Rückstandes — dargestellter Kelp ergab bei **Wallace's** Analyse :

KO, SO_3	KCl	NaCl	NaO, SO_3	NaJ	NaO, CO_2
14,35	42,49	36,47	3,90	1,78	1,01 pC.

Soda. Nach **Pelouze's** Beobachtung (1) vermindert sich der Gehalt der rohen Soda an kohlens. Natron rasch bei dem Glühen in sauerstoffhaltiger Luft; das in der Form von Oxysulfuret in der rohen Soda enthaltene Schwefelcalcium nimmt hierbei Sauerstoff auf und wird zu schwefels. Kalk, welcher sich bei dem nachherigen Auslaugen mit dem kohlens. Natron zu schwefels. Natron und kohlens. Kalk umsetzt. Die erwähnte Veränderung der rohen Soda zeigt sich schon, doch weniger rasch, bei 200 bis 300°; sie findet selbst, doch nur sehr langsam, bei gewöhnlicher Temperatur statt (2). Gemenge von kohlens. Alkalien und Schwefelcalcium, wie sie z. B. aus vergohrenen Melassen erhalten werden, zeigen auch bei dem Erhitzen an der Luft eine Verminderung ihres Gehaltes an kohlens. Alkali, doch langsamer und weniger beträchtlich als die rohe Soda.

F. **Mohr** (3) analysirte eine Sodarohlauge. Diese war gesättigt, von 1,255 spec. Gew. Es wurden gefunden *a* in 10 Cubikcentimetern der Lauge, *b* in 100 Th. des darin enthaltenen trockenen Salzgemenges :

	NaO,CO_2	NaO,HO	NaCl	NaO,SO_2	NaO,S_2O_2	NaS	NaCy	Al_2O_3	SiO_3	Fe*)	Summe
a	2,116	0,729	0,055	0,003	0,011	0,007	0,0026	0,045	0,005	Spur	2,9736 Grm.
b	71,250	24,500	1,850	0,102	0,369	0,235	0,087	1,510	1,168	Spur	100,071 pC.

*) als Schwefeleisen gelöst.

(1) Compt. rend. XLVIII, 768; Ann. ch. phys. [3] LVI, 311; J. pharm. [3] XXXV, 430; J. pr. Chem. LXXVIII, 323; Dingl. pol. J. CLII, 373; im Ausz. Instit. 1859, 127; Rép. chim. appliquée I, 264. — (2) Wie O. L. **Erdmann** (J. pr. Chem. LXXIX, 127; Rép. chim. appliquée II, 123) bestätigt fand; rohe Soda, welche ursprünglich etwa 29 pC. kohlens. Natron enthalten hatte, ergab nach 27jährigem Aufbewahren, wo die Luft Zutritt hatte, nur noch Spuren davon. — (3) Dingl. pol. J. CLIV, 205.

R. Hoffmann (1) hat eine ausführlichere Darlegung seiner Untersuchungen über die Blutlaugensalzfabrikation gegeben, bezüglich deren Resultate er schon früher (2) eine vorläufige Mittheilung gemacht hatte. Wir können von diesen Untersuchungen, welche sowohl die Gestaltung der Fabrikationsverhältnisse bei Verwendung von ganz reiner Potasche und die Veränderung der Zusammensetzung der letzteren im fortlaufenden Betriebe, wie auch die Ergebnisse der gewöhnlichen Fabrikation zum Gegenstande hatten, hier nur die hauptsächlichsten Resultate, zu welchen Hoffmann gelangt, aufzählen. Reine (schwefelfreie) Potasche erleidet beim bloſsen Einschmelzen in dem Ofen (Flammofen mit eiserner Schale) weder eine Umänderung in der Zusammensetzung, noch bei mehrstündigem ruhigem Verweilen in demselben (selbst bei einer die lebhafte Rothglühhitze weit übersteigenden Temperatur) einen nachweisbaren Gewichtsverlust. Beim Eintragen von Thierstoffen in reine Potasche bilden sich Cyankalium und Schwefelcyankalium von Anfang bis zu Ende der Schmelze, und auch wenn Thierstoffe über das gewöhnlich übliche Verhältniſs gleicher Theile derselben und Potasche zugesetzt werden, in gleicher procentischer Menge der Thierstoffe (in der Quantität der letzteren proportionaler Menge) und in gleichem relativem Verhältniſs. Bei Anwendung von unreiner Potasche wird diese, wenn sie Schwefelkalium enthält (in Folge des Zusatzes des von früheren Operationen zurück erhaltenen Mutterlaugensalzes), schon während des Einschmelzens in der eisernen Schale vollständig entschwefelt; enthält die Potasche schwefels. Kali, so wird dieses beim Einschmelzen durch das metallische Eisen nur theilweise, bei der nachherigen Blutlaugensalz.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1859; gekürzt Ann. Ch. Pharm. CXIII, 81; daraus im Ausz. J. pr. Chem. LXXX, 167; Dingl. pol. J. CLVII 68. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 650.

Blutlaugensalz.

Einwirkung von Kohle aber vollständig zu Schwefelkalium umgewandelt und es tritt gleichzeitig, auch ohne besonderen Eisenzusatz, vollständige Entschwefelung ein (unter Bildung von Schwefeleisenkalium und kohlens. Kali); von da an ist der weitere Vorgang von dem bei Anwendung von reiner Potasche stattfindenden in Nichts verschieden. Die Bildung von Schwefelcyankalium in der Fabrikation ist nicht auf den Schwefelgehalt der Potasche sondern einzig und allein auf den der Thierstoffe zurückzuführen. Das Schwefelcyankalium wird innerhalb der durch die Fabrikation bedingten Verhältnisse durch Eisenspähne nicht zu Cyankalium umgewandelt; bei dem Schmelzen mit einem so grofsen Ueberschusse von kohlens. Kali, wie er in den Schmelzen der Fabrikation vorkommt, wird es (auch bei Abschlufs von Luft und Feuchtigkeit), doch nur bei Abwesenheit von Kohle, vollständig zu cyans. Kali und Schwefelkalium zersetzt, während es bei Gegenwart von Kohle erhalten bleibt. Die Zersetzbarkeit des Cyankaliums durch den freien Sauerstoff und den Wasserdampf der Feuerluft beeinträchtigt den Ertrag der Fabrikation nur wenig, da die während des Schmelzens aus den Thierstoffen sich entwickelnden Gase die Schmelze gegen jene zersetzenden Agentien schützen. Die Angaben über das Vorkommen von cyans. Kali in den gewöhnlichen Schmelzen der Fabrikation sind mit grofser Vorsicht aufzunehmen; die Entwickelung von Ammoniak beim Kochen der wässerigen Lösung der Schmelze beweist für sich noch nicht die Anwesenheit von cyans. Kali; Hoffmann fand in einer durch Einwirkung der Flammengase zum grofsen Theile zersetzten Probe von reinem Cyankalium wohl kohlens., aber kein cyans. Kali, und konnte letzteres auch niemals in dem alkoholischen Auszuge der gewöhnlichen Schmelzen nachweisen. Hoffmann bespricht noch den Einflufs des Gehaltes unreiner Potasche an Chlorkalium, welches vorzugsweise der Verflüchtigung im Ofen unterworfen ist, und an kiesels. Kali, von welchem, zusammen

mit dem aus sandigen Verunreinigungen der Thierstoffe gebildeten, bei wiederholten Operationen eine immer größsere Menge in dem Auslaugerückstand bleibt und dazu beiträgt, Kali in Verlust zu bringen. — Wird eine der wie oben angegeben entschwefelten Massen mit kaltem Wasser behandelt und durch Decantiren ausgewaschen, so bleibt ein braunschwarzer Schlamm zurück, in welchem, nach Hoffmann wahrscheinlich neben kaliumfreiem Schwefeleisen, ein Schwefeleisenkalium enthalten ist, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt ist. Mit kochendem Wasser giebt derselbe, unter Zurücklassung von gewöhnlichem Schwefeleisen, eine intensiv-schwarzgrüne Auflösung, deren Eigenschaften die der von H. Rose aus eisens. Kali und Schwefelwasserstoff erhaltenen sind. Diese Lösung wird bei jedesmaligem Erhitzen braun (bei starker Verdünnung farblos), beim Erkalten wieder grün; bei längerem Stehen, auch in verschlossenen Gefäfsen, gesteht sie zu einem Magma. Durch concentrirtes wässeriges kohlens. Kali wird das Schwefeleisenkalium unverändert gefällt und bei hinreichendem Verdünnen mit Wasser wieder gelöst. Eine frisch bereitete Lösung des Schwefeleisenkaliums wird durch Säuren ohne Abscheidung von Schwefel zersetzt; Salze, welche sich mit Schwefeleisen oder Schwefelkalium umsetzen können, fällen aus der Lösung Schwefelmetall respect. Schwefeleisen. — Was Hoffmann's speciellere, zahlreiche quantitative Bestimmungen einschliefsende Angaben über Schmelzversuche, Analysen von dazu verwendetem Material und von Auslaugerückständen betrifft, so müssen wir, bei den diesem Jahresbericht gesteckten Grenzen, auf die Abhandlung verweisen. Blutlaugensalz.

Ueber neue Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Blutlaugensalzgehaltes in einer Blutlaugensalzschmelzelösung (gegründet darauf, dafs Blutlaugensalzlösung in einer sauren Eisenchloridlösung einen Niederschlag von unlöslichem Berlinerblau erzeugt, dafs ferner Berlinerblau

durch wässeriges Kali zu Eisenoxydhydrat und Blutlaugensalz zersetzt wird, und daſs endlich gelbes Blutlaugensalz durch übermangans. Kali in rothes Blutlaugensalz übergeführt wird) und zur Bestimmung des Schwefelcyankaliumgehaltes in einer solchen Lösung und des Schwefelblausäuregehaltes in anderen Flüssigkeiten (gegründet darauf, daſs Schwefelblausäure in einer sauren Lösung durch übermangans. Kali vollständig zu Schwefelsäure und Blausäure umgewandelt wird) hat E. Erlenmeyer (1) kurze Mittheilungen gemacht.

Salpeter. J. Fraser (2) lieſs sich ein Verfahren zur Darstellung von Kalisalpeter aus Chlorkalium, durch Zersetzen des letzteren mittelst Salpetersäure in einer Retorte unter Gewinnung der Salzsäure, in England patentiren. P. Bolley (3) theilte Versuche darüber mit, aus Natronsalpeter zunächst durch Lösen desselben mit einer äquivalenten Menge Chlorbaryum in heiſsem Wasser und Abkühlenlassen auskrystallisirenden salpeters. Baryt zu gewinnen und diesen durch schwefels. Kali (unter Gewinnung von Permanentweiſs) oder kohlens. Kali (unter Gewinnung von kohlens. Baryt, welcher für folgende Operationen Verwendung findet) zu zerlegen.

Schieſspulver. A. Vogel d. j. (4) fand bei Versuchen mit Pulversorten von verschieden-feiner Körnung (Jagdpulver, Musketenpulver, Kanonenpulver; ob von gleicher Zusammensetzung?), daſs unter sonst gleichen Umständen an einem feuchten Orte das feinst gekörnte (auch geglättete) Schieſspulver viel weniger Feuchtigkeit anzog als grober gekörntes (und rauhes).

(1) Verhandl. des naturhist.-med. Ver. zu Heidelberg I, 169. — (2) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Januar 1859, 68 in Dingl. pol. J. CLI, 398. — (3) Aus d. Schweizer. Polytechn. Zeitschr. 1859, IV, 149 in Dingl. pol. J. CLV, 418; Polytechn. Centralbl. 1860, 536; Chem. Centr. 1860, 329. — (4) Aus N. Repert. Pharm. VIII, Heft 6 in J. pr. Chem. LXXVII, 480; Dingl. pol. J. CLIII, 391.

Schwefels. Thonerde; Alaun.

Nach J. Persoz (1) scheidet sich bei der Einwirkung stark überschüssiger siedender concentrirter Schwefelsäure auf Alaun, schwefels. oder salpeters. Thonerde oder Chloraluminium bald wasserfreie schwefels. Thonerde Al_2O_3, $3SO_3$ als weißes Pulver von etwas größerem spec. Gew. als das der Schwefelsäure aus, welches sich mit etwas kaltem Wasser oder besser verdünntem Weingeist auswaschen läßt, in siedendem Wasser vertheilt sich löst und aus dieser Lösung dann als wasserhaltige schwefels. Thonerde krystallisirt (Persoz bemerkt, daß die Krystallisation dieses Salzes durch Zusatz von Weingeist zu der Lösung wesentlich befördert wird). Persoz schlägt vor, Alaun in der Art darzustellen, daß man Kryolith mit dem 3fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in Platingefäßen bis zum Ueberdestilliren des größten Theils der überschüssigen Schwefelsäure (unter Auffangung der Flußsäure) erhitzt, aus dem Rückstand durch Behandlung desselben mit wenig kaltem Wasser den größten Theil des darin enthaltenen zweifach-schwefels. Natrons auszieht, die ungelöst bleibende wasserfreie schwefels. Thonerde durch Kochen mit Wasser in Lösung bringt und durch Zusatz von schwefels. Kali oder schwefels. Ammoniak zu Alaun umwandelt.

Schwefels. Baryt.

Gefällter schwefels. Baryt (Permanentweiß), welcher bisher vorzugsweise durch Lösen von kohlens. Baryt in Salzsäure und Fällen dieser Lösung mit Schwefelsäure dargestellt wurde, läßt sich nach Pelouze (2) einfacher durch Behandlung des kohlens. Baryts (auch des ungepulverten natürlich vorkommenden) mit verdünnter Schwefelsäure, die mit 3 bis 4 pC. Salzsäure versetzt ist, bei gelindem Sieden darstellen; die kleine Menge Salzsäure

(1) Ann. ch. phys. [3] LVI, 102. — (2) Compt. rend. XLVIII, 771; Ann. ch. phys. [3] LVI, 314; J. pr. Chem. LXXVIII, 321; Dingl. pol. J. CLII, 375; im Ausz. Instit. 1859, 127; Rép. chim. appliquée I, 258.

bringt immer neue Mengen Baryt in Lösung. Die Einwirkung von kochender verdünnter Schwefelsäure auf Marmor wird hingegen durch Zusatz von etwas Salzsäure nur unerheblich gefördert.

Zinksalze. Ueber die Fabrikation von Zinkvitriol aus den Rückständen der Zinkhütten hat A. Borre (1) Mittheilungen gemacht. Ueber die Darstellung von Chlorzink und die Verwerthung von schwefels. Zinkoxyd vgl. S. 197 f. —

Zinkweifs. Ueber Wetherill's Ofen zur Darstellung von Zinkweifs vgl. den unten angeführten Aufsatz (2).

Kupfervitriol. Ein Verfahren zur Darstellung von Kupfervitriol aus metallischen Kupferabfällen oder Kupferschnitzeln wurde in England für L. A. Normandy patentirt (3). W. Knocke (4) beschrieb die neue Kupfervitriolsiederei zu Oker am Harz.

Bleizucker. Krafft (5) empfiehlt, schwefels. Bleioxyd in der Art zu essigs. Bleioxyd umzuwandeln, dafs man das erstere (in schwachem Ueberschusse angewendet) mit einer sehr concentrirten Lösung von essigs. Baryt kocht.

Zinns. Natron. Th. Roberts und J. Dale (6) liefsen sich ein Verfahren zur Fabrikation von zinns. Natron und einigen Nebenproducten patentiren, nach welchem in einem eisernen Gefäfse metallisches Zinn mit Natronlauge (gleiche Aequivalente Metall und Alkali) zum Kochen erhitzt und salpetrigs. Natron bis zur vollständigen Lösung des Zinns zugesetzt wird (dabei sich bildendes und entweichendes Ammoniak wird aufgesammelt); auch das Zinn von Weifs-

(1) J. chim. méd. [4] V, 454. — (2) Aus d. Journ. of the Franklin Institute durch d. Bull. de la soc. d'encouragement, Mai 1859, in Rép. chim. appliquée I, 325, wo sich auch Mehreres über Verunreinigungen käuflichen Zinkweifses findet. — (3) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Juni 1859, 472 in Dingl. pol. J. CLIII, 43. — (4) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1859, Nr. 19 in Dingl. pol. J. CLIV, 423. — (5) Rép. chim. appliquée I, 324. — (6) Aus d. Repert. of Patent-Inventions Juni 1859, 474 in Dingl. pol. J. CLIII, 205.

blechabfällen könne auf diese Art als zinns. Natron verwerthet werden.

Lielegg (1) hat die Resultate seiner Untersuchungen über das chemische Verhalten des Wasserglases und die technischen Anwendungen desselben veröffentlicht. Wir können hier nur angeben, daſs diese Untersuchungen umfassen : die Analysen von verschiedenen Sorten Wasserglas, das Verhalten desselben bei höherer Temperatur, seine Reinigung durch Weingeist (wird concentrirte Wasserglaslösung in Weingeist gegossen, so scheidet sich das gereinigte Wasserglas unten ab, während Verunreinigungen in der überstehenden Flüssigkeit gelöst bleiben), sein Verhalten gegen Aetzkalk, kohlens. Kalk, Zink- und Bleiweiſs, seine Anwendung zum Fixiren der Farben, ferner zum Imprägniren der Mauern und Steine und endlich zum Kitten. Auch der Bericht einer von der französischen Regierung eingesetzten Commission über Kuhlmann's Angaben bezüglich der Anwendbarkeit des Wasserglases ist veröffentlicht worden (2). Wasserglas.

A. Bauer (3) fand in einem aus einem mehrere Jahrhunderte alten Bauwerke stammenden Mörtel, dessen vollständige Analyse er ausführte, etwas mehr Kohlensäure, als der Kalk mit Ausnahme des an die lösliche Kieselsäure gebunden gedachten Theiles zur Umwandlung zu einfach-kohlens. Kalk bedarf und die vorhandene Magnesia sät- Mörtel.

(1) Aus d. Zeitschr. d. Oesterreich. Ingenieur-Vereins, April 1859, 62 in Dingl. pol. J. CLIII, 44; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 581. — (2) Aus d. Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfleiſses in Preuſsen 1859, 89 in Chem. Centr. 1859, 728. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXIV, 275; Dingl. pol. J. CLII, 366; Chem. Centr. 1859, 280. Vgl. Jahresber. f. 1858, 651 f.

Mörtel. tigen kann. Er stellt eine Reihe von Analysen von verschiedenen Mörteln zusammen. Die Resultate, zu welchen er bezüglich der Veränderung des Luftmörtels beim Altern gelangt (1), sind folgende : Die Umwandlung, welche der Kalk hierbei erleidet, ist nach Umständen sehr verschieden. Die Kohlensäure der atmosphärischen Luft verbindet sich immer mit dem Kalk. Dies geht bei beschränktem Luftzutritt langsam und unvollständig vor sich, so dafs sich im Innern alter Mauern meist krystallinischer halb-kohlens. Kalk (2 CaO, CO_2, HO) findet. Kann aber Kohlensäure, durch Eindringen von kohlensäurehaltigem Wasser in das Gemäuer, in reichlicherer Menge zutreten, so geht die Umwandlung des Kalks zu einfach-kohlens. Kalk rasch vor sich. Wenn auch anfangs die Aufnahme von Kohlensäure zur Festigkeit des Mörtels beiträgt, so ist dies, wenn einmal die Bildung von einfach-kohlens. Kalk beginnt, nicht mehr der Fall, sondern dann wird die Festigkeit des Gemäuers sogar vermindert. In mit Quarzsand bereitetem Mörtel kann sich kiesels. Kalk bilden, aber diese Bildung wird durch die Einwirkung der Kohlensäure zurückgedrängt, und schon gebildeter kiesels. Kalk wird sogar durch die Einwirkung kohlensäurehaltiger Luft unter Ausscheidung der Kieselsäure wieder zersetzt. — E. Harms (2) fand in dem Mörtel aus dem Innern eines über 200 Jahre alten Mauerwerkes noch beträchtliche Mengen mit Kohlensäure nicht gesättigten Kalks; darin befindliche kleine durchscheinende Knollen oder krustenförmige Ueberzüge zeigten sich (abgesehen von etwa 46 pC. schon bei gelinder Wärme vollständig entweichendem Wasser) aus kohlens. und kiesels. Kalk, doch nicht nach constantem Verhältnifs, zusammengesetzt (eine Probe ergab entwässert 20,8 pC.

(1) Eine Erörterung dieser Resultate findet sich auch im Bull. soc. chim., séance du 25 Mai 1860. — (2) Arch. Pharm. [2] XCVII, 88; Chem. Centr. 1859, 211.

CO_2, 32,9 SiO_3, 46,3 CaO, eine andere 21,7 CO_2, 32,8 SiO_3, 45,5 CaO, eine dritte 22,9 CO_2). Auch H. Latzko (1) fand in dem dem innern Theil eines Mauerwerks entnommenen Mörtel noch viel mit Kohlensäure nicht gesättigten Kalk. — Bezüglich der in diesen Untersuchungen mitgetheilten Zahlenresultate der Mörtelanalysen verweisen wir auf die Abhandlungen.

A. Winkler (2) hat einige Versuche beschrieben, welche ihm dafür zu sprechen scheinen, daſs das Schwinden des nassen Thons bei dem Trocknen vorzugsweise durch einen Ueberdruck der Atmosphäre über den in den Poren des Thons vorhandenen Wasserdampf bewirkt werde. Töpferei.

J. G. Gentele (3) berichtete über eine Verbesserung in der Construction der Porcellan- und Steingutöfen. — Jos. Müller (4) fand *a* Meiſsener, *b* Elgersburger und *c* Böhmisches Porcellan (von Dallwitz bei Carlsbad) zusammengesetzt : Porcellan.

	SiO_3	SO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	MgO	Summe
a	60,033	—	35,435 *)	2,264	1,547	0,577	Spur	99,856
b	72,77	0,06	24,53 *)	0,94	1,61	—	Spur	99,91
c	74,798	0,087	21,303	2,484	0,584	0,639	Spur	99,895

*) mit einer Spur Eisenoxyd.

P. Einbrodt (5) hat über die Anwendung von Glaubersalz bei dem Glasmachen, und daſs dieselbe zuerst in Ruſsland eingeführt wurde, Mittheilungen gemacht; L. Krafft (6) über die Anwendung des schwefels. Bleioxyds in der Fabrikation von Krystallglas. — Wich (7) fand die Glasgalle aus einer mit Glaubersalz arbeitenden Glashütte aus 91,9 pC. wasserfreiem schwefels. Natron und 6,5 pC. schwefels. Kali, neben unerheblichen Mengen Eisen, Kieselsäure und Chlor, bestehend. Glas.

(1) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 208; Chem. Centr. 1859, 818. — (2) Chem. Centr. 1859, 333. — (3) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1859, 826 in Chem. Centr. 1859, 540. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 352; Dingl. pol. J. CLIV, 55; Chem. Centr. 1860, 88. — (5) Bull. de la Société des Naturalistes de Moscou 1858, Nr. III, 188. — (6) Rép. chim. appliquée I, 389. — (7) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 185.

Glas.

Ueber Glas, welches bei dem Erwärmen trübe wird, vgl. S. 154 dieses Berichtes.

E. Kopp (1) hat eine Uebersicht über mehrere Verfahren, Glas mit einem spiegelnden Ueberzug von Silber zu versehen, gegeben. Liebig (2) hat ein Verfahren angegeben, die versilberte Oberfläche von Spiegelglas auf galvanischem Wege mit einem schützenden Ueberzuge von Kupfer (aus einer neutralen Auflösung des Doppelsalzes von weins. Kupferoxyd und weins. Alkali niedergeschlagen) oder Gold, Nickel u. a. zu versehen.

Ein Verfahren, das Glas für Reflectoren mit einem spiegelnden Ueberzug von Platin oder Palladium zu versehen, ist in England für C. F. Vasserot patentirt worden (3). Dullo (4) machte Mittheilung über das Platiniren verschiedener Gegenstände von Glas und Porcellan.

Agriculturchemie. Bodenkunde.

F. Bruestlein (5) hat Untersuchungen über das Absorptionsvermögen verschiedener Bodenarten gegen Ammoniak (6) veröffentlicht. Auch er findet, daſs dieses Vermögen fast ausschlieſslich auf der physikalischen Beschaffenheit der den Boden bildenden unorganischen und selbst organischen Substanzen beruht; ferner : daſs für das Zurückhalten von Ammoniak durch den Boden bei Einwirkung gelöster Ammoniaksalze auf denselben die Anwesenheit eines kohlens. Salzes in dem Boden nothwendig ist; daſs die Menge Ammoniak, welche Erde aus ammoniakhaltiger Luft auf-

(1) Rép. chim. appliquée I, 317. — (2) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Februar 1859, 140 in Dingl. pol. J. CLI, 284; Chem. Centr. 1859, 205; Rép. chim. appliquée I, 298, 322. — (3) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Juni 1859, 485 in Dingl. pol. J. CLIII, 42. — (4) J. pr. Chem. LXXVIII, 367. — (5) Ann. ch. phys. [3] LVI, 157; im Ausz. Bull. soc. chim., séance du 27 Janvier 1860. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1850, 649; f. 1853, 743; f. 1855, 877; f. 1858, 496, 503.

nehmen kann, beträchtlich ist; dafs das durch die Erde absorbirte Ammoniak gebunden bleibt so lange die Erde trocken ist, aber aus feuchter Erde leichter verdampft; dafs endlich die Menge Ammoniak, welche damit beladene Erde an Wasser abgiebt, von der Menge des letzteren unabhängig zu sein scheint, und dafs eine sehr schwach ammoniakhaltige Flüssigkeit das Vermögen zu haben scheint, in dem Boden zu circuliren. Bodenkunde.

Von einer Abhandlung Boussingault's über die Ackererde in ihren Beziehungen zur Vegetation (1) können wir hier nur die allgemeinen Schlufsfolgerungen aufnehmen, wie sie Boussingault formulirt: In einem sehr fruchtbaren Boden, wie der vom Liebfrauenberg im Elsafs, können 96 pC. des darin enthaltenen Stickstoffs nicht unmittelbar auf die Vegetation einwirken, obgleich diese Menge Stickstoff offenbar von organischen Substanzen abstammt und selbst noch in Form solcher in dem Boden enthalten ist. Die einzigen Agentien, welche unmittelbar auf die Pflanzen durch Zuführung von Stickstoff in dieselben wirken können, scheinen salpeters. Salze und Ammoniaksalze zu sein, mögen diese nun von vornherein im Boden enthalten sein oder während der Entwickelung der Pflanzen sich bilden. Da gewöhnlich nur sehr geringe Mengen Salpetersäure und Ammoniak in dem Boden enthalten sind, so bedarf eine Pflanze, um ihre normale Entwickelung zu erreichen, ein beträchtliches Vo-

(1) Compt. rend. XLVIII, 303; im Ausz. Instit. 1859, 59; die Schlufsfolgerungen Chem. Centr. 1859, 324. Es ist diese Abhandlung — wie Boussingault in einem späteren Aufsatz bespricht (Compt. rend. XLVIII, 657), wo er die Ansichten verschiedener Forscher über die Bedingungen der Fruchtbarkeit zusammenstellt, nur ein Theil einer von ihm begonnenen umfassenden Untersuchung über diesen Gegenstand, die er in der Art durchzuführen gedenkt, dafs er Pflanzen in fruchtbarer Erde von bekannter Menge und Zusammensetzung wachsen läfst und bestimmt, was aus dem Boden in die Pflanze übergeht und was nicht aufgenommen wird.

Bodenkunde. lum Erde, welches keineswegs in bestimmtem Verhältnisse zu dem Stickstoffgehalt steht, den die Analyse darin ergiebt. Bezüglich der Beurtheilung der gegenwärtigen Fruchtbarkeit einer Ackererde auf Grund des Stickstoffgehaltes derselben ist man den gröfsten Irrthümern ausgesetzt, da die Analyse hier den Gehalt an unwirksamem, in stabilen Verbindungen enthaltenem, und an wirksamem, zur Ernährung der Pflanzen wirklich dienendem Stickstoff zusammen giebt. Während der Brache verliert der Boden eine erhebliche Menge Kohlenstoff, die in der darin vorhandenen organischen Substanz enthalten gewesen war; der Stickstoffgehalt scheint während dieser langsamen Verbrennung von Kohlenstoff im Gegentheil zuzunehmen, aber es bleibt noch zu entscheiden, ob da, wo eine solche Zunahme des Stickstoffgehaltes sich zeigt, Bildung von Salpetersäure, Bildung oder nur Absorption von Ammoniak stattfindet.

P. Thénard hat, durch Boussingault's Mittheilung veranlafst, auch die Resultate seiner Beobachtungen und Untersuchungen über die Bedingungen der Fruchtbarkeit der Ackererden veröffentlicht (1). Wir können hier nur hervorheben, dafs er die Bestandtheile eines von Natur fruchtbaren Bodens in drei Abtheilungen bringt : *1*) Assimilirbare, zur Pflanzenernährung direct dienende Körper; *2*) conservativ wirkende Agentien, welche den Verlust an assimilirbaren Körpern durch Lösungsmittel in der Art verhindern, dafs sie mit diesen Körpern unlösliche Verbindungen eingehen; *3*) die Assimilation in der Art befördernde Agentien, dafs sie die zwischen den assilimirbaren Körpern und den conservativ wirkenden Agentien bestehenden Verbindungen zerlegen und die ersteren Körper frei werden lassen. — G. Ville (2) hat daran erinnert, dafs

(1) Compt. rend. XLVIII, 385; Instit. 1859, 57; ferner Instit. 1859, 73. — (2) Compt. rend. XLVIII, 589.

er den Unterschied zwischen direct assimilirbarem Stickstoff und solchem, welchen er als in Reserve befindlichen bezeichnet, schon früher hervorgehoben und diesen Unterschied für die im Boden befindlichen Substanzen, welche Bestandtheile der Pflanzen werden können, überhaupt gemacht hatte. Bodenkunde.

Ueber Salpetersäurebildung im Boden vgl. auch S. 57 dieses Jahresberichtes.

Darüber, dafs der Ackerboden nicht blofs oberflächlich sondern auch in tieferen Schichten einen beträchtlichen Stickstoffgehalt hat, machte J. Pierre (1) Mittheilungen, und gab er die Resultate vergleichender Analysen.

Bezüglich des Gehaltes verschiedener Ackererden an Stickstoff in verschiedenen Formen enthalten die oben citirten Aufsätze mehrere Bestimmungen. Einige südamerikanische sehr fruchtbare Bodenarten untersuchte Boussingault (2) auf ihren Gehalt an Stickstoff in Form organischer Substanzen, an Ammoniak, an Salpetersäure, an Phosphorsäure, an Kohlenstoff in Form organischer Substanzen und an Kalk.

P. Thénard (3) hat Mittheilung darüber gemacht, dafs er in ungedüngter Weinbergserde ein eben solches in Wasser lösliches Kalksalz gefunden, wie es aus düngers. Kalk (4) entstehe, wenn dieser mit kohlens. Kalk gemengt und befeuchtet der Einwirkung ozonhaltiger Luft ausgesetzt werde. Ueber die Veränderungen des düngers. Kalks und organischer Substanzen überhaupt im Boden unter Mitwirkung von Eisenoxyd u. a. vgl. auch S. 57 f. dieses Berichtes.

Es analysirte H. Zoeller (5) mehrere Bodenarten aus der Umgegend Münchens, S. J. Kappel (6) eine Wein-

(1) Compt. rend. XLIX, 711; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 5. — (2) Compt. rend. XLVIII, 938. — (3) Compt. rend. XLVIII, 722; Instit. 1859, 119. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 631. — (5) In der S. 559 angef. Abhandl. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 343.

bergserde aus der Umgegend von Vevay am Genfer See, F. A. Genth (1) eine nie bebaut gewesene Ackererde aus der Nachbarschaft von Jerusalem, A. Bauer (2), namentlich mit Beziehung auf den Stickstoffgehalt, eine Erde von den Prairien des oberen Mississippi.

Dünger und Düngerwirkung.

Darüber, daſs bei der Bildung der s. g. Düngererde aus verschiedenen unorganischen und organischen Abfällen, welche man gemischt häufig befeuchtet längere Zeit sich selbst und der Einwirkung der Luft überläſst, erhebliche Mengen Salpetersäure entstehen und die Wirksamkeit der Düngererde mit dem Gehalt an salpeters. Salzen in Zusammenhang stehe, hat Boussingault (3) auf Versuche begründete Mittheilungen gemacht. — Viala (4) hat seine Ansichten über die Rolle des Stickstoffs bei der Ernährung der Pflanzen, namentlich mit Beziehung auf die Wirkung des im Dünger enthaltenen Stickstoffs, dargelegt.

Bezüglich der Desinficirung von Dünger ist der Bericht von Interesse, welchen A. W. Hofmann und E. Frankland (5) über das Geruchlosmachen des aus den Londoner Cloaken der Themse zuflieſsenden Unrathes erstatteten. Sie fanden, daſs bei gleichem Geldaufwand das Eisenchlorid wirksamer ist als Chlorkalk, und dieser wirksamer als Aetzkalk.

Analysen verschiedener Guanosorten und der Asche derselben veröffentlichte H. Zoeller (6). E. Reichardt (7) beschrieb einen Gang der Analyse für die Untersuchung des Guano's auf seine näheren Bestandtheile und theilte die mit einigen ächten Guanosorten erhaltenen Resultate mit.

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 241; Chem. Centr. 1859, 526. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 207. — (3) Compt. rend. XLVIII, 931. — (4) Compt. rend. XLIX, 172; Instit. 1859, 249. — (5) Pharm. J. Trans. [2] I, 328; aus d. Civil Engineer and Architect's Journ., October 1859, 325 in Dingl. pol. J. CLVI, 50; Chem. Centr. 1860, 398. — (6) In der S. 559 angef. Abhandl. — (7) Arch. Pharm. [2] XCIX, 264; die Resultate Chem. Centr. 1860, 294.

Eugen Meyer (1) analysirte aus kleinen Seekrebsen bereiteten s. g. Granat-Guano (2), und Wittstein (3) zwei Sorten norwegischen Fisch-Guano's. Dünger und Düngerwirkung.

Hervé Mangon (4) veröffentlichte die Resultate seiner Untersuchung des in der Vendée zum Düngen angewendeten Seetangs und daraus bereiteter Düngemittel.

Ueber die Anwendung des fossilen phosphors. Kalks zum Düngen machten Meugy (5), Delanoue (6), Deschamps (7), Bobierre (8) und Molon (9) Mittheilungen. Die Analysen mehrerer phosphors. Kalk enthaltender künstlicher Düngemittel veröffentlichte H. Zoeller (10).

Eine Analyse von Ricinusölkuchen, die als Düngemittel Anwendung finden, gab S. W. Johnson (11).

Ueber Düngerwirkung und Pflanzenernährung im Allgemeinen vgl. auch S. 559 f.

J. H. Gilbert (12) veröffentlichte das Wesentliche eines von ihm gehaltenen Vortrags über die Zusammensetzung des animalischen Theiles der menschlichen Nahrung und die Beziehungen desselben zu Brod. Nahrungsmittel.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXII, 80; Dingl. pol. J. CLIV, 239; J. pr. Chem. LXXIX, 383; Chem. Centr. 1860, 31. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 805. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 45. — (4) Compt. rend. XLIX, 322; Instit. 1859, 289. — (5) Compt. rend. XLVIII, 225; Instit. 1859, 35; ferner Compt. rend. XLIX, 201. — (6) Compt. rend. XLIX, 73; Instit. 1859, 223; ferner Compt. rend. XLIX, 180, 266. Vgl. Instit. 1859, 247. — (7) Compt. rend. XLIX, 135. — (8) Compt. rend. XLIX, 179; Instit. 1859, 237. — (9) Compt. rend. XLIX, 200, 468. — (10) In der S. 559 angef. Abhandl. — (11) Aus d. Report of the State Agric. Soc. of Connecticut III, Nr. 169 in Rép. chim. appliquée I, 515. — (12) Chem. Soc. Qu. J. XII, 54.

Getreide. Nach Poggiale (1) erhält man bei dem Verfahren, die Holzfaser in den vegetabilischen Nahrungsmitteln durch successives Behandeln derselben mit Säuren und Alkalien zu bestimmen, die Menge der Holzfaser immer zu klein, da ein Theil derselben unter Einwirkung der Säuren zu zuckerartiger Substanz wird. Er kommt auf den von ihm schon früher gemachten Vorschlag zurück, die Holzfaser mittelst Diastase zu isoliren. In Kleie fand er auf diese Art 30 bis 35 pC. Cellulose, während das Verfahren mit Anwendung von Säuren und Alkalien nur 10 pC. ergab. Nach Poggiale läfst sich übrigens aus Getreide das Dextrin und das Stärkmehl, ohne dafs die Cellulose wesentlich angegriffen wird, in der Art entfernen, dafs man z. B. 10 Grm. Waizen mit einer Mischung von 300 Grm. Wasser und 6 Grm. rauchender Salzsäure kocht; den Rückstand wascht er bis Jod kein Stärkmehl mehr darin nachweist; die aus dem Stärkmehl entstandene Glucose bestimmt er mittelst alkalischer Lösung von weins. Kupferoxyd (nachdem etwa als Dextrin in Lösung gegangenes umgewandeltes Stärkmehl durch Kochen mit Schwefelsäure auch noch in Glucose übergeführt wurde), bestimmt dann die stickstoffhaltigen Substanzen nach Peligot's Verfahren, zieht das Fett mittelst Aether aus, bestimmt den Wasser- und Aschengehalt wie gewöhnlich, und die Holzfaser aus dem Verlust. So fand er in egyptischem rothem Beheri-Waizen 12,175 pC. Wasser, 65,440 Stärkmehl und Dextrin, 10,335 stickstoffhaltige Substanzen, 2,300 Fett, 1,895 Feuerbeständiges, 7,855 Holzfaser.

Mehl. Bezüglich der Nachweisung von Mutterkorn im Mehl will Elsner (2) aufser der Entwickelung des s. g. Propyl-

(1) Compt. rend. XLIX, 128; J. pharm. [3] XXXVI, 111; im Ausz. Rép. chim. pure I, 521; Chem. Centr. 1859, 844. — (2) Aus Dessen chem.-techn. Mittheilungen f. 1857-1858, 88 in Dingl. pol. J. CLI, 312; Chem. Centr. 1859, 93.

amingeruchs bei Einwirkung von Kalilauge auf solches Mehl (1) auch die rehfarbige Färbung bei dem Anrühren des letzteren mit Wasser zu Brei beachtet wissen.

Ein Verfahren zur Vorbereitung des Mais für den Mahlprocefs, so dafs ein für die Darstellung von gutem Brod taugliches Mehl sich erhalten läfst, wurde in England für W. E. Newton patentirt (2). Ueber die Zusammensetzung des Maismehls vgl. S. 593.

Es wurde in einem früheren Berichte (3) besprochen, dafs nach Mouriès das Schwarzbrod entsteht in Folge der Zersetzung eines Bestandtheiles des Mehls durch einen eigenthümlichen, als Ferment wirkenden Körper, welcher als *Cerealin* bezeichnet wurde, und dafs Mouriès auch aus kleiehaltigem Mehl Weifsbrod zu bereiten suchte. In einer Abhandlung über die Einwirkung der Gewebe der Waizenkleie auf das Stärkmehl (4) theilt nun Mouriès mit, wie er sich bei diesen Versuchen über Brodbereitung überzeugte, dafs die Gewebe der Kleie auch noch nach der Beseitigung des Cerealins, selbst nach dem Austrocknen und Zerkleinern, eine zersetzende Wirkung auf das Mehl ausüben. Mouriès suchte zu ermitteln, welcher Antheil an dieser Einwirkung jeder der fünf Membranen, aus welcher sich die Kleie zusammensetzt, zukommen kann; nach ihm ist es die den Mehlkern unmittelbar umgebende Hülle, welche dieses Einwirkungsvermögen hat; diese Hülle enthält sehr viel (10 pC.) Stickstoff; sie besteht aus einer regelmäfsig ausgebildeten Membran mit einer Schichte grofser Zellen, die in unmittelbarer Berührung mit den mit Mehl gefüllten Zellen stehen. Diese Hülle läfst sich isoliren durch 3stündiges Eintauchen der Waizenkörner in Brod.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 823. — (2) Aus d. Repert. of Patent-Inventions 1858 durch die Mitth. d. nieder-österreich. Gewerbever. 1858, 449 in Dingl. pol. J. CLI, 467; Rép. chim. appliquée I, 333. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 809. — (4) Compt. rend. XLVIII, 481; im Ausz. Rép. chim. appliquée I, 205.

Brod. 1procentige Kalilösung, Abreiben der vier äufseren Hüllen, Oeffnen der Körner in der ganzen Tiefe der Furche, abermaliges 12stündiges Einlegen derselben in das alkalische Wasser und nachheriges Auswaschen des breiig gewordenen Inhalts; es bleiben weifse, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche Membranen zurück, welche nach Mouriès das Stärkmehl rein katalytisch zu Dextrin und Zucker umwandeln; dieses Vermögen werde durch alle die Umstände, welche die Keimung verhindern oder Eiweifs coaguliren oder das organische Gewebe desorganisiren, geschwächt, durch siedendes Wasser beträchtlich vermindert aber nicht ganz aufgehoben.

Odling (1) hat eine genauere Beschreibung von Dauglish's Verfahren der Brodbereitung (2) gegeben, nach welchem lockerer Taig durch Ankneten des Mehls mit Wasser, das mit Kohlensäure (3) unter höherem Druck gesättigt ist, unter diesem Druck im geschlossenen Raum und durch die nachherige Expansion der so in den Taig eingeschlossenen Kohlensäure erhalten wird.

Artus (4) hat Mittheilung gemacht über die Anwendung des Kalkwassers zur Verbesserung des Brodes, namentlich wenn zur Bereitung desselben Mehl von ausgewachsenem Getreide benutzt wird (5).

Sorghum saccharatum. Ueber das in Europa namentlich als Futterpflanze gebaute *Sorghum saccharatum* machte bezüglich des Stickstoffgehaltes des davon geernteten Heu's J. Pierre (6),

(1) Pharm. J. Trans. [2] I, 331; aus d. Engineer VIII, Nr. 202 in Dingl. pol. J. CLV, 148; Chem. Centr. 1860, 220; Rép. chim. appliquée II, 11. — (2) Jahresber. f. 1858, 657. — (3) Die Kohlensäure hierfür lasse sich gewinnen durch 3- bis 4stündiges Glühen von Kalkstein in kleinen eisernen, den zur Leuchtgasbereitung angewendeten ähnlichen Retorten, unter Beseitigung der zuerst sich entwickelnden, mit atmosphärischer Luft und Wasserdampf reichlich gemischten Gasportionen. — (4) Aus Dessen Vierteljahrsschr. f. techn. Chemie, 1859, in Dingl. pol. J. CLIV, 391. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1854, 793. — (6) Ann. ch. phys. [3] LVI, 38; Chem. Centr. 1859, 722.

bezüglich der Anwendung als Futterpflanze und zur Gewinnung von Zucker und Weingeist, und der in den Spelzen enthaltenen Farbstoffe Hétet (1) Mittheilung. Ueber einen daraus zu gewinnenden Farbstoff vgl. auch S. 754.

Eine neue Methode, den Zuckergehalt von Rüben u. a. zu bestimmen, durch Ermittelung der Menge Kalk, welche sich in dem Saft löst, beschrieb Grouven (2). Ueber die Säure der Runkelrüben vgl. S. 575. Zuckerfabrikation.

J. Renner (3) veröffentlichte Untersuchungen über grüne Färbung der Zuckersäfte, erhalten bei der Filtration von Zuckerlösungen durch (Eisenoxyduloxyd und Schwefeleisen enthaltende) Knochenkohle, und über die graufärbende Substanz, durch welche die aus grün gefärbtem Klärsel dargestellten Zuckerbrode öfters verunreinigt werden. C. Stammer (4) beschrieb ein den technischen Zwecken entsprechendes Verfahren zur Ermittelung des Kalkgehaltes in der Knochenkohle der Zuckerfabriken. Als Quelle des Schwefelcalciums in der Knochenkohle betrachtet H. Schwarz (5), aufser dem Gehalte der rohen Salzsäure an Schwefelsäure, auch den an schwefliger Säure. J. R. Wagner (6) besprach die Anwendung von Oel- oder Stearinsäure oder Kieselsäure (im gallertigen Zustande) an der Stelle der Kohlensäure zur Entkalkung mit Kalk geläuterter Rübensäfte. C. Stammer (7) beschrieb die Resultate der Versuche, die er über die Entkalkung von Zuckersäften unter Anwendung von Kohlensäure, Knochenkohle, Oelsäure, Stearinsäure, saurem phosphors. Kalk, phosphors. Ammoniak und kohlens. Ammoniak angestellt hat.

(1) J. pharm. [3] XXXV, 256; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 96. — (2) Aus Stöckhardt's chem. Ackersmann 1859, Nr. 3 in Dingl. pol. J. CLIV, 303. — (3) Dingl. pol. J. CLII, 145. — (4) Dingl. pol. J. CLIV, 302; CLV, 233. — (5) Dingl. pol. J. CLIII, 459. — (6) Aus d. Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg X, 22 in Dingl. pol. J. CLIII, 377; Chem. Centr. 1859, 889. — (7) Dingl. pol. J. CLIV, 210.

Stärke- und Traubenzucker.

Nach F. E. Anthon (1) ist der nach seinem patentirten (nicht genauer bekannt gewordenen) Verfahren (2) aus Stärkmehl bereitete Traubenzucker lufttrocken $C_{12}H_{12}O_{12} + HO$. 1 Th. wasserfreier Traubenzucker braucht nach seinen Versuchen bei 15° 1,224 Th. Wasser zur Lösung. Er hat noch Bemerkungen über die Bildung des Traubenzuckers aus dem Stärkmehl durch Einwirkung der Schwefelsäure, über die Reinheit des im Handel vorkommenden Traubenzuckers und seine Prüfung, und über den Werth des von ihm dargestellten hart krystallisirten Traubenzuckers verglichen mit dem des gewöhnlichen Traubenzuckers mitgetheilt.

Weingeist.

Anthon (3) hat ferner Mittheilung gemacht über den Stärkmehlgehalt der bei der Abscheidung des Stärkmehls aus Kartoffeln zurückbleibenden Faser. Er schliefst aus seinen Versuchen : dafs bei der Bereitung des Kartoffelstärkmehls mit den gewöhnlichen Mitteln der dritte Theil (und auch mehr) des in den Kartoffeln enthaltenen Stärkmehls in der stärkmehlhaltigen Faser verloren geht; dafs das in der letzteren zurückgehaltene Stärkmehl sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gummi und Zucker umgewandelt ausziehen läfst, diese Extraction in der Praxis indefs mancherlei Schwierigkeiten hat; dafs auch das Malz das Stärkmehl aus der selbst ganz trockenen (und dann gemahlenen) Kartoffel in Zucker umzuwandeln und auszuziehen vermag; dafs sowohl das mittelst verdünnter Schwefelsäure als das mittelst Malz extrahirte und umgewandelte Stärkmehl gährungsfähig und zur Weingeistgewinnung anwendbar ist. Bezüglich der Ein-

(1) Dingl. pol. J. CLI, 213; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 423; Chem. Centr. 1859, 289. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 658. — (3) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1859, 876 in Chem. Centr. 1859, 513; aus d. Centralbl. f. d. ges. Landescultur durch d. landwirthschaftl. Centralbl. in Dingl. pol. J. CLIV, 69 und hieraus nochmals in Chem. Centr. 1859, 920.

zelnheiten der Versuche und der Verfahren verweisen wir auf die Abhandlung. Weingeist.

G. E. Habich (1) machte Mittheilung über eine Vorsichtsmafsregel bei der Vorausbestimmung der Branntweinausbeute durch die Attenuation der Maische. F. A. Abel (2) veröffentlichte eine Untersuchung von Arrak-, Rum- und Zuckerproben auf einen Gehalt an Kupfer und Blei, und theilte Versuche mit über das beste Verfahren, diese Metalle aus zum Genufs bestimmten geistigen Flüssigkeiten zu entfernen. Wie er einen Kartoffel-Branntwein und einen Korn-Branntwein auf Verunreinigungen prüfte, beschrieb auch S. J. Kappel (3).

Ueber die salpetrige Gährung von Rübenzucker-Melassen vgl. S. 553.

Wein.

G. E. Habich hat Erfahrungen und Ansichten über das Weinbouquet (4) veröffentlicht, wie auch Beiträge zur Theorie und Praxis der Weinbereitung (5). Beiträge zur Gährungschemie, insbesondere zur Chemie und Technik des Weines, veröffentlichte auch E. F. Anthon; eine erste Mittheilung (6) desselben betrifft die Wirkung eines Zusatzes von Weinsäure bei der Weingährung (7), die

(1) Dingl. pol. J. CLII, 73. — (2) Chem. Gaz. 1859, 461. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 340. — (4) Dingl. pol. J. CLII, 72; CLIII, 63. — (5) Dingl. pol. J. CLIII, 216, 300; CLV, 139. — (6) Dingl. pol. J. CLIII, 303; Chem. Centr. 1859, 753. — (7) Anthon fand, dafs die Weinsäure einen nachtheiligen Einflufs auf den Eintritt, den Verlauf und die Beendigung der geistigen Gährung einer mit dem Safte des gewöhnlichen Beerenobstes (Johannis- und Stachelbeeren) versetzten Traubenzuckerlösung ausübe, und folgerte daraus, dafs eine gleiche Wirkung auch bei dem Safte der Weintrauben stattfinde. Diese Folgerung fand er bei späteren Versuchen (Dingl. pol. J. CLIV, 223; Chem. Centr. 1860, 98) bestätigt; er spricht hier die Ansicht aus, dafs die Wirkung der Weinsäure, die geistige Gährung zu erschweren, wohl als eine allgemein den Säuren zukommende Eigenschaft zu betrachten sei, während der Weinstein unter manchen Umständen einen die geistige Gährung, wenn auch nur in geringem Grade, befördernden Einflufs ausüben zu können scheine oder wenigstens dabei nicht erschwerend auftrete.

Wein. Saftdichte, den Säuregehalt und andere Eigenschaften verschiedener Johannisbeerarten, die Messung des Gähreffectes der Hefe, der verschiedenen Obstarten u. s. w.; eine zweite Mittheilung (1) den Einflufs der freien Säure in den Beerensäften auf deren Vergährung, das Vergähren mehr oder minder concentrirter Zuckerlösungen, Versuche über die Abnahme des Säuregehaltes beim Reifen der Trauben, und den Saftgehalt der Weintrauben und der Trester; eine dritte Mittheilung (2) die Güte des Stachelbeerenweins und die künstliche Entwickelung des Weinbouquets.

Ziurek (3) veröffentlichte eine Untersuchung des ächten Tokayerweines; Silvestri und Gianelli (4) die Resultate ihrer Analysen toscanischer Weine vom Jahre 1857.

Ueber gegypsten Wein, und ob solcher Wein als gefälschter anzusehen, hat sich Bouchardat (5) ausgesprochen; ebenso Poggiale (6), welcher auch vergleichende Analysen mehrerer französischer Weine im nicht gegypsten und im gegypsten Zustande mittheilt.

Bier. G. E. Habich machte Mittheilungen über den Wärmeaufwand bei verschiedenen Bierbraumethoden (7) und über die Rolle der Obergährung in der Bierbrauerei (8). Veröffentlicht wurde die Beschreibung von Kaiser's Procenten-Aräometer zur Bestimmung des Malzgehaltes in Maischflüssigkeiten, Bierwürzen und Bieren (9).

(1) Dingl. pol. J. CLIII, 385; Chem. Centr. 1859, 886. — (2) Dingl. pol. J. CLIV, 149; Chem. Centr. 1859, 985. — (3) Arch. Pharm. [2] C, 155. — (4) Compt. rend. XLIX, 255; Instit. 1859, 266; Dingl. pol. J. CLIII, 398; ausführlicher Cimento VIII, 407. — (5) Aus d. Répertoire de pharmacie XVI, 68 in Rép. chim. appliquée I, 391. — (6) J. pharm. [3] XXXVI, 164; die allgemeinen Betrachtungen auch Rép. chim. appliquée I, 394. — (7) Dingl. pol. J. CLII, 384. — (8) Dingl. pol. J. CLII, 211. — (9) Aus d. bayr. Kunst- u. Gewerbebl., October 1859, in N. Jahrb. Pharm. XII, 369.

Um Wasser vollständiger weich zu machen und ihm außer dem Kalk auch die Magnesia zu entziehen, behandeln es H. L. Buff und Versmann (1) mit angemessenen Mengen von kiesels. und kohlens. Natron. — Faraday (2) empfahl, um aus Wasser, welches aus bleiernen Röhren oder Behältern Blei aufgenommen hat, dieses auszufällen, dem Wasser etwas kohlens. Kalk (3) zuzusetzen und umzurühren. Ueber die Einwirkung von Wasser auf Blei haben auch W. L. Lindsay (4) und P. Stefanelli (5) Mittheilungen gemacht, bezüglich deren wir auf die Abhandlungen verweisen müssen. Wasser.

C. v. Hauer (6) untersuchte verschiedene Braun- und Steinkohlen des österreichischen Kaiserstaats, Guillemin (7) einen kohle- und bitumenhaltigen Schiefer und Steinkohlen aus dem Kaukasus, Desbief (8) eine Steinkohle von der Porchère Saint-Étienne (Dép. d. Loire), O. Matter (9) die Boghead- oder Torbanehill-Kohle. Beschrieben wurde ein für H. Bessemer (10) in England Brennstoffe.

(1) Aus Armengaud's Publication industrielle XII, 59 in Dingl. pol. J. CLII, 189. Daſs van den Corput schon früher (Ann. des travaux publics de Belgique XIV; 1856) die Anwendung des Wasserglases zum Weichmachen des Wassers empfahl, wird Dingl. pol. J. CLIII, 390 erinnert. — (2) Rép. chim. appliquée I, 498. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 660. — (4) Report 28. British Assoc. f. 1858, Not. and Abstr., 54; ausführlicher Edinb. New Phil. Journ., April 1859. — (5) Aus Il Tempo II, 348 und d. Monitore Toscan. 1858 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 83. — (6) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1859, 188 ff., 352, 466, 573 f. — (7) Bull. de la soc. des naturalistes de Moscou 1858, Nr. III, 188. — (8) Ann. min. [5] XV, 218. — (9) J. pr. Chem. LXXVII, 88; im Ausz. Jahrb. Min. 1860, 81. — (10) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, April 1859, 301 in Dingl. pol. J. CLII, 286.

Brennstoffe. patentirtes Verfahren zur Auf- und Vorbereitung der Steinkohlen, und in Deutschland bekannter (1) das von den Brüdern Appolt angewendete Verfahren der Vercoakung der Steinkohlen (2). A. Vogel d. j. (3) berichtete über die Fortschritte der mechanischen Torfbereitung in Bayern, W. Leo (4) über die in Litthauen gebräuchliche Gewinnung, Pressung und Comprimirung des Torfes, Stöckhardt (5) über die Eigenschaften verschiedener Arten von Prefstorf; beschrieben wurde das für P. Crane in England patentirte Verfahren zum Pressen des Torfes (6), und Rühlmann (7) gab eine Fortsetzung (8) seiner Besprechung verschiedener Verfahrungsweisen, den natürlichen Torf zu verdichten und zu verbessern. Wir müssen auf diese Abhandlungen verweisen. — H. Vohl (9) untersuchte die Aschenbestandtheile eines leichten Moostorfs und die Einwirkung der Fäulnifs und Verwesung bei den Torfmoosen in Bezug auf ihre Aschenbestandtheile. Der Torf war einem Hochmoor im Kanton Zürich entnommen, und ergab getrocknet 0,92 pC. Asche (*D*); die diesen Torf bildenden Pflanzen (*Sphagnum communis* und *acutifolium*) ergaben getrocknet 3 bis 4 pC. Asche (*A*). Aus den Analysen beider Aschen schlofs Vohl, dafs während der Torfbildung (der Verwesung und Fäulnifs der Torfmoose) sowohl die Alkalien als auch ein grofser Theil der Kiesel-

(1) Durch das Polytechn. Centralbl. 1859, 193 und Dingl. pol. J. CLI, 357. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 662. Ueber die Resultate dieses Verfahrens vgl. Dingl. pol. J. CLI, 397, aus d. Wochenschr. d. schles. Ver. f. Berg- u. Hüttenwesen 1859, Nr. 6. — (3) Dingl. pol. J. CLII, 272. — (4) Dingl. pol. J. CLIII, 68. — (5) Aus d. Jahrb. d. k. sächsischen Acad. f. Forst- u. Landwirthe zu Tharand in Dingl. pol. J. CLIII, 239. — (6) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, März 1859, 229 in Dingl. pol. J. CLII, 238. — (7) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch., September 1858, 459 in Dingl. pol. J. CLIV, 343. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1858, 662. — (9) Ann. Ch. Pharm. CIX, 185; im Ausz. Dingl. pol. J. CLIII, 223; J. pr. Chem. LXXVII, 203; Chem. Centr. 1859, 407; Rép. chim. appliquée I, 289.

säure in löslicher Form austritt, und er fand Dies bestätigt durch die Untersuchung der Mineralbestandtheile (*B*), die bei 14monatlicher Fäulnifs der Torfmoose unter Wasser in dieses übergingen, und der Asche (*C*) des humusartigen Rückstandes. Die Analysen der Aschen ergaben, nach Abzug von Kohle, Kohlensäure und Verunreinigungen wie Sand u. a.: Brennstoffe.

	KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	Al_2O_3	PO_5	SO_3	SiO_3	Verlust
A	8,02	1,84	19,92	3,17	4,92	6,35	Spur	5,89	1,06	4,33	41,69	2,82
B	23,17	28,31	19,44	2,00	1,34	0,24	0,93	3,17	0,54	3,17	17,50	0,19
C	2,31	1,10	0,34	26,08	3,16	13,40	Spur	28,69	3,41	5,99	14,96	0,57
D	1,93	0,99	0,06	31,08	2,11	15,07	Spur	33,94	4,45	6,83	3,55	—

Leuchtstoffe. Paraffin u. a. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

B. Hübner (1) machte weitere Mittheilungen über die fabrikmäfsige Darstellung von Photogen, Solaröl und Paraffin aus Braunkohlen. Neue, in Schottland vorkommende Rohmaterialien zur Photogen- und Paraffin-Fabrikation besprach P. Wagenmann (2). H. Vohl (3) untersuchte verschiedene bituminöse Fossilien (Braunkohlen, Blätterschiefer, bituminösen Thonschiefer, Torf von verschiedenen Fundorten), sodann auch eine Braunkohle aus der Lombardei (4) bezüglich deren Verwendung zur Darstellung von Beleuchtungsmaterialien. J. E. Hefs (5) untersuchte die Ausbeute an Photogen u. a. aus einem Anhalt'schen Stichtorf. Ueber den Einflufs, welchen die Erzeugungsart des Theeres aus bituminösen Fossilien und namentlich aus Torf auf dessen Gehalt an Photogen, Pa-

(1) Dingl. pol. J. CLI, 119; vgl. Jahresber. f. 1857, 645. — (2) Dingl. pol. J. CLI, 116. — (3) Dingl. pol. J. CLII, 306; Chem. Centr. 1859, 490. — (4) Dingl. pol. J. CLII, 310; Chem. Centr. 1859, 461. — (5) Dingl. pol. J. CLIII, 380; Chem. Centr. 1860, 164.

raffin, Kreosot u. s. w. ausübt, hat H. Vohl (1) Untersuchungen ausgeführt. Die Producte der trockenen Destillation des S. 740 besprochenen leichten Moostorfs aus dem Kanton Zürich untersuchte Vohl (2) gleichfalls. Er erhielt daraus von technisch verwerthbaren Kohlenwasserstoffen ein als *Turfol* bezeichnetes und als Beleuchtungsmittel verwendbares leichteres und ein als Schmieröl anwendbares schwereres Oel nebst Paraffin; sodann Kreosot; im wässerigen Destillat fand er aufser Ammoniak auch Aethylamin, Picolin, Lutidin und Anilin, ferner Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure. Ueber die Gewinnung des galizischen Bergöls und seine als Beleuchtungsmittel u. a. dienenden Destillationsproducte machte C. Hasse (3) Mittheilung. Verfahren zum Reinigen des Paraffins gaben an J. Mitchel (4) und Kernot (5); verschiedene Reinigungsweisen des Rohparaffins besprach C. G. Müller (6).

Leuchtgas. F. C. Calvert (7) hat Mittheilung gemacht über die sehr verschiedene Zusammensetzung, welche der Steinkohlentheer — je nach der Art der Steinkohle, bei deren Destillation er gewonnen wurde — zeigen kann. Nach seinen Angaben enthalten 100 Th. Theer :

	Flüchtigere Producte (Benzol)	Phenol	Neutrale Kohlenwasserstoffe (schweres Oel)	Paraffin	Naphtalin	Pechartiger Rückstand.
Boghead-Kohle	12	3	30	41	—	14
Wigan-Cannelkohle	9	14	40	—	15	22
Newcastle-Kohle	2	5	12	—	58	23
Staffordshire-Kohle	5	9	35	—	22	29

(1) Dingl. pol. J. CLII, 390; Chem. Centr. 1859, 517; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVI, 319. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIX, 182; im Ausz. Dingl. pol. J. CLIII, 228; J. pr. Chem. LXXVII, 205; Chem. Centr. 1859, 386; Rép. chim. appliquée I, 292. — (3) Dingl. pol. J. CLI, 445; im Ausz. Rép. chim. appliquée I, 327. — (4) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, April 1859, 300 durch d. Polytechn. Centralbl. 1859, 831 in Chem. Centr. 1859, 571; Dingl. pol. J. CLII, 160. — (5) Aus d. London Journ. of Arts, September 1859, 160 in Dingl. pol. J. CLIV, 64; Chem. Centr. 1859, 924. — (6) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1859, 1170 in Dingl. pol. J. CLIV, 227; Chem. Centr. 1859, 979. — (7) Compt. rend. XLIX, 262.

A. A. Hayes (1) hat hervorgehoben, wie verschieden die Menge des bei dem Erhitzen von Steinkohlen sich bildenden Theers je nach den Umständen, unter welchen die Erhitzung statt hat, sein kann, und er giebt namentlich an, ohne jedoch Einzelnheiten seiner Versuche anzuführen, dafs sich von den den eigentlichen Steinkohlentheer zusammensetzenden Substanzen Nichts bilde, wenn man die Steinkohlen in der Art in geschlossenen Räumen erhitze, dafs die entstehenden Gase sofort aus den heifsesten Stellen der Masse durch eine enge Oeffnung oder ein enges Ableitungsrohr ausströmen müssen; auf die Weite des Ableitungsrohrs komme es bezüglich der Menge des entstehenden Theers und der Zusammensetzung des entweichenden Gases sehr wesentlich an. Hayes macht die Mittheilung zunächst als Beitrag zur Erklärung der Bildung von Anthraciten, sofern daraus die Möglichkeit hervorgehe, dafs bituminöse Steinkohlen durch Hitze zu Anthracit werden können, ohne dafs sich gleichzeitig theerartige secundäre Producte bilden.

Leuchtgas.

F. J. Evans (2) will zum Entschwefeln des Steinkohlengases dieses über mit Eisenoxydhydrat überzogene Eisenspähne streichen lassen und giebt an, wie dieses Reinigungsmittel darzustellen und nach der Umwandlung in Schwefeleisen wieder zu Eisenoxyd umzuwandeln ist. R. Laming (3) findet Manganoxydhydrat (durch Fällen von Manganoxydulhydrat und Aussetzen desselben an die Luft, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur, bereitet) vorzüglich zur Entschwefelung des Leuchtgases geeignet. O. Kellner (4) giebt an, dafs man den Schwe-

(1) Sill. Am. J. [2] XXVII, 294; Chem. Gaz. 1859, 167; Rép. chim. appliquée I, 294. — (2) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Mai 1859, 370 in Dingl. pol. J. CLIII, 463; Chem. Centr. 1859, 625; Rép. chim. appliquée II, 132. — (3) Aus d. Journ. of Gas-Lightning, September 1859, 494 in Rép. chim. appliquée I, 492. — (4) Aus d. Journ. f. Gasbeleuchtung 1859, Nr. 2 durch d. Polytechn. Centralbl. 1859, 1033 in Chem. Centr. 1859, 625.

Leuchtgas. felgehalt des Steinkohlengases von vorn herein (ohne erhebliche Verschlechterung der Coaks) vermindern könne, wenn man die Steinkohlen mit etwa $^1/_6$ ihres Volums an Kalkhydrat gemengt in die Retorten gebe.

A. Vogel d. j. (1) fand, dafs bei dem langsamen Durchleiten von getrocknetem Steinkohlenleuchtgas durch Mandelöl, bis dieses nicht mehr an Gewicht zunahm, 9,3 pC. vom Gewichte des Oels an Bestandtheilen des Leuchtgases absorbirt wurden. Gewöhnliches Brennöl nahm unter denselben Umständen um 20,3 pC. an Gewicht zu. Auch Wachs, Talg, Stearin u. a. nehmen bei längerer Einwirkung von überströmendem Steinkohlen-Leuchtgas einen Theil desselben auf, und gehen dabei aus dem festen in einen mehr breiartigen Zustand über. — Das Leuchtgas zeigte sich nach dem Durchströmen durch das Oel in seiner Leuchtkraft nicht verändert; das mit Leuchtgas gesättigte Brennöl hatte aber an Leuchtkraft gewonnen.

Ueber die Fabrikation von Leuchtgas aus Torf haben W. Reifsig (2) und N. H. Schilling (3) Mittheilungen gemacht.

E. Mulder (4) hat erörtert, dafs ein gewisser Gehalt von Kohlensäure im Leuchtgas (durch Umwandlung zu Kohlenoxyd durch den Wasserstoff in der Flamme) die Leuchtkraft desselben verstärken könne, und dafs die Kohlensäure bei einer Analyse von Leuchtgas, vom technischen Gesichtspunkte aus, als Kohlenoxyd in Rechnung gebracht werden sollte.

Einen Apparat zur Fabrikation des (durch Einwirkung von Wasserdampf auf stark glühende Kohlen erhaltenen,

(1) N. Repert. Pharm. VIII, 247; Dingl. pol. J. CLIII, 464; J. pr. Chem. LXXVII, 486; Chem. Centr. 1860, 86. — (2) Dingl. pol. J. CLI, 126; Chem. Centr. 1859, 362. — (3) Aus d. Journ. f. Gasbeleuchtung, Mai 1859, 130 in Dingl. pol. J. CLII, 352. — (4) Scheik. Onderz., II. deel, 3. stuk, Onderz. 315.

im Wesentlichen aus Wasserstoff bestehenden) s. g. Wassergases beschrieb Kirkham (1).

Ueber die Zersetzung der Fette durch Chlorzink, zur Gewinnung der fetten Säuren aus ersteren, haben L. Krafft und Tessié du Mottay (2) Versuche angestellt. Erhitzt man ein Fett mit 8 bis 12 pC. wasserfreien Chlorzinks, so löst sich dieses, bei 150 bis 200° tritt vollständige Mischung ein und die nach einigem Erhalten auf dieser Temperatur resultirende Masse giebt nach dem Auswaschen mit heifsem (zweckmäfsig mit etwas Salzsäure angesäuertem) Wasser bei der Destillation, welche vortheilhaft durch einen Strom überhitzten Wasserdampfes zu unterstützen ist, die fetten Säuren des Fettes; aus den Waschwassern kann das Chlorzink wieder gewonnen werden. Das Gemische von Fett und Chlorzink sei rasch zu erhitzen, bis die Einwirkung beider Körper unter reichlicher Entwickelung von Wasserdampf eintrete. Stearinsäurefabrikation.

Genauer beschrieben worden sind Jacquelain's Verfahren (3), durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Oelsäure eine zu Kerzen geeignete starre Fettsäure (Elaïdinsäure) darzustellen.

---

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, September 1859, 136 in Dingl. pol. J. CLIV, 31. Ueber Verver's im Jahresber. f. 1858, 663 erwähnte Untersuchung des s. g. Wassergases vgl. auch Dingl. pol. J. CLIV, 33 (aus d. Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure III, 82) u. 89; Rép. chim. appliquée I, 329. Ueber Gillard's Einrichtung zur Darstellung des Wassergases und die Anwendung desselben als Beleuchtungsmittel vgl. auch Chem. Centr. 1859, 606, aus d. London Journ. Mai 1859 durch das Polytechn. Centralbl. 1859, 1032. — (2) Compt. rend. XLVIII, 410; Dingl. pol. J. CLII, 459. — (3) Aus d. Technologiste durch d. Polytechn. Centralbl. 1859, 1028 in Dingl. pol. J. CLIV, 318.

Anwendung der Pflanzenfaser. Nachweisung von Baumwolle in Seide.

Zur Auffindung von Baumwolle oder Wolle in Seidegeweben hat P. Stefanelli (1) ein Verfahren beschrieben, welches sich darauf gründet, dafs bei der Behandlung eines Baumwolle und Wolle enthaltenden Seidegewebes mit wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak die Seide vorzugsweise leicht, aber auch die Baumwolle gelöst wird, während die Wolle (bei gewöhnlicher Temperatur) ungelöst bleibt, und dafs bei Zusatz von Salpetersäure zu der verdünnten Lösung bis zum Verschwinden der dunkelblauen Farbe etwa gelöste Baumwolle sofort flockig ausgefällt wird, während die gelöste Seide sich wenigstens während einiger Zeit nach dem Zusatz der Säure nicht abscheide.

Bleichen.

Barreswil (2) hat Didot und Barruel's Verfahren, das Bleichen der Papiermasse mit Chlorkalk durch Einwirkung von Kohlensäure auf den letzteren zu unterstützen (3), genauer beschrieben. Fordos und Gélis (4) haben Mittheilung gemacht darüber, dafs das Chlor von der Papiermasse kräftig zurückgehalten wird und welche Nachtheile daraus erwachsen, und über die verschiedenen als Antichlor bezeichneten Mittel zur Beseitigung des schädlichen Chlors.

Vegetabilisches Pergament.

Bezüglich des durch Einwirkung angemessen verdünnter Schwefelsäure auf Papier entstehenden s. g. vegetabilischen Pergaments (5) hat H. Reinsch (6) seine Erfahrungen über Darstellung und Eigenschaften desselben veröffentlicht. Ein Verfahren, ein ähnliches Fabrikat durch die Einwirkung von concentrirter Chlorzinklösung auf

(1) Aus d. Verhandl. d. Acad. d. Künste u. Manufacturen in Toscana vom 29. Juni 1859 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 280; Dingl. pol. J. CLVI, 225. — (2) Rép. chim. appliquée I, 457. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 901. — (4) J. pharm. [3] XXXVI, 266; Dingl. pol. J. CLV, 62. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1858, 668. Hofmann's Bericht über dieses Fabrikat findet sich auch in Ann. Ch. Pharm. CXII, 243 (mit Proben von solchem Pergament); im Ausz. J. pr. Chem. LXXVIII, 488. — (6) N. Jahrb. Pharm. XIII, 82 u. 153; ferner Dingl. pol. J. CLVI, 156 (aus d. bayr. Gewerbezeitung 1860, Nr. 8); Chem. Centr. 1860, 491.

Papier darzustellen, liefs sich Th. Taylor (1) in England patentiren.

Destillation des Holzes.

C. Knauss (2) beschrieb das Verfahren des Theerschwelens, wie dasselbe, in Oefen mit besonderer Feuerung, im nördlichen Rufsland gebräuchlich ist, und das von ihm befolgte Verfahren, mittelst solcher Oefen auch die übrigen Destillationsproducte des Holzes zu gewinnen.

Färberei. Theorie der Färberei.

O. L. Erdmann und Mittenzwey (3) haben Untersuchungen über die Wirkungsweise der Beizmittel, namentlich des Alauns, beim Färben der Baumwolle ausgeführt. Zur Entscheidung der Frage, ob die Baumwolle beim Beizen eine chemische Verbindung der Cellulose mit der Beize oder einem oder mehreren ihrer Bestandtheile bilde, oder ob die Structur der Baumwollfaser beim Processe des Färbens wesentlich sei (4), wurde zunächst das Verhalten structurloser Cellulose (vgl. S. 541) gegen Alaun untersucht; als solche, noch feuchte Cellulose 1 Tag lang mit 10procentiger Alaunlösung bei 40 bis 50° digerirt, dann ausgewaschen und eingeäschert wurde, ergab die Asche keine Spur Thonerde. Aber ebensowenig zeigte bei gleicher Behandlung die mit der ursprünglichen Faserstructur ausgestattete Baumwolle das Vermögen, sich mit Alaun zu verbinden oder ein basisches Salz oder Thonerde aus demselben abzuscheiden. Aus Lösungen von schwefels.

(1) Aus d. London Journ. of Arts, December 1859, 351 durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 207 in Dingl. pol. J. CLV, 397; aus d. Chem. News v. 17. Dec. 1859 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 314; Rép. chim. appliquée II, 102. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. I, 124. — (3) J. pr. Chem. LXXVI, 385; in Ausz. Chem. Centr. 1859, 641; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 258. — (4) Bolley (Jahresber. f. 1858, 669) hatte bereits gefunden, dafs structurlose Baumwolle sich gerade so wie organisirte färben läfst.

Theorie der Färberei.

Eisenoxyd nehmen structurlose Cellulose sowohl wie auch Baumwolle etwas Eisenoxyd auf, wohl in Folge der von ihnen ausgeübten Flächenanziehung, wie denn z. B. aus wässerigem schwefels. Eisenoxyd selbst durch schwefels. Baryt Eisenoxyd in der Art niedergeschlagen wird, dafs es durch Auswaschen nicht davon getrennt wird. Eine Imprägnation der Baumwolle mit Eisenoxyd oder auch mit Thonerde tritt namentlich bei der Behandlung derselben mit den Lösungen solcher Salze dieser Basen ein, welche sich beim Erwärmen unter Abscheidung basischer Salze zersetzen (mit wässeriger essigs. Thonerde warm behandelte Baumwolle ergab, gut ausgewaschen und eingeäschert, in der Asche 1,16 pC. vom Gewichte der Baumwolle an Thonerde). Bei der Prüfung so vorbereiteter Baumwolleproben auf ihr Verhalten gegen Farbstofflösungen ergab sich, dafs schon eine äufserst geringe Menge Thonerde hinreichend ist um den Farbstoff auf der Faser zu fixiren. Eine äufserst geringe Menge Beizmittel bleibt auch bei dem Beizen der Baumwolle mit solchen Salzlösungen, die hierbei kein basisches Salz ausscheiden, bei dem Auswaschen, so wie dies in der Technik geschieht (und es darf nur eine äufserst geringe Menge desselben zurückbleiben), in der Faser, und wirkt bei dem nachherigen Eintauchen der Baumwolle in die Farbstofflösung. Die Faser der Baumwolle ist nach Erdmann und Mittenzwey chemisch unwirksam bei dem Färben, und die färbende Verbindung haftet derselben ebenso nur mechanisch an, wie die in der Färberei häufig benutzten unorganischen Niederschläge, z. B. chroms. Bleioxyd u. a.; zur weiteren Bestätigung hierfür dient der Umstand, dafs man pulverförmige und faserig-krystallinische Substanzen, wie z. B. schwefels. Baryt, Asbest u. a., ebenso wie Baumwolle mit Alaun und Ausfärben in einer Farbeflotte färben kann.

Umfassendere Untersuchungen, welche sich auf gelbe Rohseide und entschälte Seide, Kammwollgarn und Flock-

baumwolle erstrecken, hat Bolley (1) in seinen kritischen und experimentellen Beiträgen zur Theorie der Färberei veröffentlicht. Bezüglich der Fragen, an welcher Stelle der Gespinnstfaser der Farbstoff haftet, und ob zwischen dem Pigment und der damit gefärbten Faser eine chemische Verbindung stattfindet oder ob die Farbenfixirung lediglich auf Flächenanziehung zurückzuführen ist, giebt er einen geschichtlichen Ueberblick der verschiedenen darauf gegebenen Antworten und aufgestellten Theorien, und dann die Resultate seiner eigenen mittelst des Mikroscops angestellten Beobachtungen an gefärbten Fasern, und seiner Versuche über die Löslichkeit gebeizter und gefärbter Baumwolle in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak (kein einziges Muster solcher Baumwolle widerstand diesem Reagens) und ob Gespinnstfasern einer Beize durch chemische Anziehung einen ihrer Bestandtheile entziehen (es wurde ermittelt, ob der Gehalt einer Beize an darin enthaltenen Bestandtheilen sich durch Einwirkung der Gespinnstfaser ändert). Wir können hier nur die allgemeineren Folgerungen, welche Bolley theils aus seinen Beobachtungen und Versuchen, theils aus allgemeineren Betrachtungen ziehen zu dürfen glaubt, anführen. Diese sind *A* mit Hinsicht auf die Stellen der Faser, wo sich die Farben absetzen : *1*) die Durchdringung der Fasern mit Farbstoff ist durchaus nicht so allgemein der Fall, wie es Verdeil (2) und Oschatz (3) annehmen, und die äufserliche Farbstoffablagerung darf nicht als Ausnahmsfall angesehen werden; *2*) die Ansicht von Persoz (4), dafs *nur* oberflächliche Farbstoffablagerung das

Theorie der Färberei.

(1) Kritische und experimentelle Beiträge zur Theorie der Färberei, Zürich 1859; Dingl. pol. J. CLIII, 362, 431; Phil. Mag. [4] XVIII, 481; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 897; N. Arch. ph. nat. VI, 67. — (2) Jahresber. f. 1858, 670. — (3) Berliner Gewerb-, Industrie- u. Handelsblatt Nr. 1—11; Polytechn. Centralbl., n. F., II, 1415. — (4) Traité de l'impression des tissus.

Theorie der Färberei.

Gefärbtsein der Faser bedinge, ist ebensowenig richtig; 3) Seide und Wolle erscheinen in allen den Fällen, wo nicht mit nur suspendirten Farbstoffen gefärbt worden, durch ihre ganze Masse mit den Pigmenten oder Lacken imprägnirt; 4) diese beiden Faserarten, namentlich aber die erstere, sind in der Mehrzahl der Fälle nicht nur innen sondern auch durch äufserlich angelegte Pigmentschichten gefärbt; 5) bei der Baumwolle findet die Färbung mittelst Durchdringung der Zellwand oft gar nicht und gewöhnlich nur in sehr schwachem Mafse statt, und bei weitem die Hauptmasse der färbenden Materie liegt auf der Faseroberfläche; 6) die Anschauung von W. Crum (1), dafs zwei parallellaufende angeschwollene Kanäle in der Baumwollfaser den Farbstoff besonders aufnehmen, ist unrichtig; dagegen sind einzelne Fälle nachweisbar, dafs die Farbesubstanz in das Innere des Schlauches eindrang und diesen zum Theil erfüllte. *B* mit Hinsicht auf die Kraft, welche Farbsubstanz und Faser zusammenhält : 7) das Anziehungsvermögen, welches Baumwolle gegen Salzlösungen, verdünnte Säuren u. s. w. zeigt, ist in allen Fällen geringer als das der Wolle und Seide, und ein Fall, dafs erstere Faserart in entgegengesetztem Sinne wirke, als die letzteren, ist nicht constatirt (2); 8) es ist kein Grund vorhanden, die Ansicht festzuhalten, welche hauptsächlich und am einläfslichsten von Chevreul entwickelt wurde, dafs nämlich die Färbung eine Folge *chemischer Anziehung* sei; weder die von ihm und vor ihm gemachten Versuche über das Anziehungsvermögen der Fasern gegen gewisse in Lösung befindliche Körper, noch selbst die seither gemachten Beobachtungen, dafs einzelne Fasern mittelst Durchdringung (Infiltration) gefärbt seien,

(1) Ann. Ch. Pharm. LV, 220. — (2) Chevreul, Thénard und Roard gaben an, die Seide und die Wolle wirke verdünnend auf Schwefelsäurelösung, die Baumwolle aber wasseranziehend, also concentrirend.

nöthigen zu dieser Ansicht, welcher vielmehr wichtige Thatsachen geradezu entgegen stehen; *9*) die Beizen dienen zur Herstellung unlöslicher Farben (Lacke); das Verhalten derselben zu den Farbstofflösungen muſs auf Rechnung einer chemischen Verbindung geschrieben werden, in die aber die Faser nicht mit hineingezogen wird; s. g. substantive Farben sind nur solche, die aus anderen Ursachen als wegen des Zusatzes von Beize in unlöslichen Zustand übergehen; *10*) das Verhalten der Fasern, sei es gegen Salzlösungen (Beizen), sei es gegen gelöste Pigmente, oder gegen beide bei gleichzeitigem oder successivem Zusammenbringen mit denselben, gehört in dieselbe Classe von Erscheinungen, die man beim Zusammenbringen solcher Lösungen mit fein zertheilten mineralischen oder organischen Stoffen, z. B. Kohle, beobachtet; die Bedenken, welche seiner Zeit Persoz bestimmten diese allgemeine Theorie für unzulässig zu halten, fallen dahin, da sie auf der Voraussetzung eines Thatbestandes beruhen, der sich, wie es seitherige Untersuchungen beweisen, nicht erwahrt. Theorie der Färberei.

Bezüglich Bolley's hier noch nachschriftlich gemachten Bemerkungen über Erdmann und Mittenzwey's S. 747 f. besprochene Abhandlung, Erdmann's Gegenbemerkungen (1) und Bolley's nachträglichen Bemerkungen (2) müssen wir auf die Aufsätze selbst verweisen.

Ueber die Darstellung verschiedener als Beizmittel Anwendung findender Salze vgl. S. 722. Beizen.

Bolley (3) hat die Bedeutung von Rose's Untersuchungen über das Verhalten der Lösungen der verschiedenen Modificationen der Zinnsäure in Salzsäure bei der Destillation (4) und die Rolle dieser Modificationen in den Zinnbeizen besprochen.

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 287; Dingl. pol. J. CLV, 200. — (2) Dingl. pol. J. CLV, 435. — (3) Aus d. Schweizer. Polytechn. Zeitschr. 1859, IV, 89 in Dingl. pol. J. CLIII, 426. — (4) Jahresber. f. 1858, 184.

Färben mit Murexid.

G. J. Braun (1) machte Mittheilungen über die Darstellung des Murexids im Grofsen, Kurrer (2) über die Darstellung der purpur- und rosenrothen Murexidfarben im Baumwollendruck, Th. Wurtz (3) über das Färben von Purpur auf Wolle mittelst Murexid, Petersen (4) über ein neues Verfahren zum Färben der Wolle mit Murexid.

Färben mit Krapp.

Ueber E. Kopp's Verfahren (5), Alizarin aus dem Garancin durch Erhitzen desselben in überhitztem Wasserdampf als Sublimat ziemlich rein darzustellen, hat Gaultier de Claubry (6) einen Bericht erstattet. Nach Vilmorin (7) läfst sich das Alizarin aus Garancin in der Art darstellen, dafs man das letztere mit siedender Lösung von reinem Ammoniakalaun (1 Th. Alaun auf 2 Th. Garancin) wiederholt behandelt, die filtrirte schön rothe Flüssigkeit unter stetem Umrühren eindampft, den trockenen Rückstand (ein Gemenge von krystallinisch-pulverigem Alaun und amorphem Alizarin) mit Schwefelkohlenstoff behandelt und die goldgelbe Lösung krystallisiren läfst.

Ueber die Darstellung eines Purpurlacks aus Krapp oder Garancin machte J. Khittel (8) Mittheilung.

Sacc (9) hat Mittheilung darüber gemacht, wie sich auf die Unbeständigkeit des unterchlorigs. Zinkoxyds die

(1) Dingl. pol. J. CLII, 199; Chem. Centr. 1859, 389. — (2) Aus d. deutschen Muster-Zeitung 1859, Nr. 1 in Dingl. pol. J. CLII, 65; Chem. Centr. 1859, 171. — (3) Aus d. deutschen Musterzeitung 1859, Nr. 1 in Dingl. pol. J. CLIII, 212; durch d. Polytechn. Centralbl. 1859, 612 in Chem. Centr. 1859, 332. — (4) Aus Armengaud's Génie industr., Januar 1859, 26 in Dingl. pol. J. CLI, 207. — (5) Jahresber. f. 1858, 671. — (6) Aus d. Bull. de la Soc. d'Encouragement, Juli 1859, 405 in Dingl. pol. J. CLIII, 428; hier ist auch mitgetheilt, dafs sich in derselben Weise, doch nur schwieriger und bei höherer Temperatur, reines Indigblau aus dem Indigo sublimiren läfst. — (7) J. chim. méd. [4] V, 255; Rép. chim. pure I, 474; Dingl. pol. J. CLII, 159; Chem. Centr. 1859, 380. — (8) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1859, 81 in Dingl. pol. J. CLI, 208; Rép. chim. appliquée I, 255. — (9) Compt. rend. XLVIII, 444; Instit. 1859, 79; Rép. chim. appliquée I, 191; Dingl. pol. J. CLII, 61; J. pr. Chem. LXXVIII, 373.

Anwendung des schwefels. Zinkoxyds an der Stelle der Weinsäure zum Weifsätzen einzelner Stellen auf mit Krapp gefärbten Zeugen gründen läfst.

Färben mit Orseille.

J. Persoz (1) hat das Verfahren beschrieben, nach welchem Guinon aus der Orseille einen violetten Farbstoff (s. g. französischen Purpur) darstellt und wie Seide und Wolle mit demselben gefärbt werden. Ueber die s. g. ächte Orseille hat Gaultier de Claubry (2) Mittheilungen gemacht.

Färben mit Euxanthinsäure.

J. R. Wagner (3) machte Mittheilungen über die Verwendung der Euxanthinsäure in der Färberei und Farbenbereitung. Das s. g. Purree oder Jaune indien ist bekanntlich euxanthins. Magnesia (4); Wagner fand aber Pariser gereinigtes Jaune indien neben der Magnesia auch Thonerde (MgO und Al_2O_3 nach gleichen Atomgewichten) enthaltend, und giebt Anweisung, solches Jaune indien durch Zusatz einer Lösung von Euxanthinsäure in verdünntem Ammoniak zu einer Lösung von Alaun, Bittersalz und Salmiak und Fällen mit Ammoniak zu bereiten. Er lenkt überhaupt die Aufmerksamkeit auf das Magnesia-Aluminat als Beizmittel; eine MgO, Al_2O_3 als essige Salze enthaltende Flüssigkeit bezeichnet er als Spinellbeize.

Farbstoff der Alkannawurzel.

Nach Lepage (5) läfst sich der Farbstoff der Alkannawurzel in der Art darstellen, dafs man die grob zerstofsene Wurzel mit Schwefelkohlenstoff erschöpft (welcher den Farbstoff vollständig auszieht), den gröfsten Theil des Lösungs-

(1) Rép. chim. appliquée I, 189; theilweise Dingl. pol. J. CLII, 301. Guinon's Verfahren ist in England für W. Spence patentirt (Dingl. pol. J. CLII, 68 u. 300, aus d. Repert. of Patent-Inventions, Januar 1859, 70 und April 1859, 327). — (2) Rép. chim. appliquée I, 258; Dingl. pol. J. CLIII, 208. — (3) Aus d. Verhandl. d. Würzburger phys.-med. Gesellsch. X, 25 durch d. Polytechn. Centralbl. 1859, 1376 in Chem. Centr. 1859, 868; Dingl. pol. J. CLIII, 210. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 456. — (5) Aus d. Echo médical in Arch. Pharm. [2] XCVII, 239; Dingl. pol. J. CLII, 59 u. CLIII, 158; Polytechn. Centralbl. 1859, 751; Chem. Centr. 1859, 397.

mittels aus der Lösung im Wasserbad abdestillirt, den Rest bei 100° verjagt, dann kalt mit Wasser, das 2 pC. Aetznatron enthält, auszieht, die indigblaue Anchusinlösung von dem ungelöst Bleibenden, gröſstentheils aus fetten Körpern Bestehenden abfiltrirt und ihr allmälig sehr verdünnte Salzsäure bis zu geringem Ueberschusse derselben zusetzt, wo sie getrübt wird und nach längstens 24 Stunden einen rothbraunen Niederschlag ausscheidet, welcher einige Male mit Wasser ausgewaschen, ausgepreſst und getrocknet wird, und dann ein purpurrothes Pulver von sehr beträchtlichem Färbevermögen darstellt. — In ähnlicher Weise zieht Lepage den Farbstoff der Curcumawurzel aus.

Chinesisches Grün.

Ueber das Bekanntwerden, die Herkunft und die Gewinnung (aus *Rhamnus*-Arten) des als chinesisches Grün bezeichneten Farbematerials hat Bleekrode (1) Mittheilungen gemacht.

Farbstoff aus Sorghum saccharatum.

Ueber einen als Badisch-Roth bezeichneten, aus den Stengeln von *Sorghum saccharatum* gewonnenen carminrothen Farbstoff hat A. Winter (2) Mittheilungen gemacht. Die entblätterten Stengel werden ausgepreſst in Haufen einer gemäſsigten Gährung überlassen, bis die Masse roth bis rothbraun geworden ist; letztere wird dann getrocknet, zerkleinert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, mit verdünnter Aetzlauge ausgezogen und durch Neutralisiren der Lösung mit Schwefelsäure der Farbstoff in rothen Flocken gefällt. Derselbe löst sich leicht in Weingeist, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren, und läſst sich, bei Anwendung der gewöhnlichen Zinnbeizen, zum Rothfärben und Bedrucken von Seide und Wolle benutzen.

(1) Aus d. Journ. of the Soc. of Arts, 5. August 1859, in Pharm. J. Trans. [2] I, 228. — (2) Aus d. Allg. deutschen Telegraph 1859, Nr. 22 in Dingl. pol. J. CLIV, 159; Polytechn. Centralbl. 1859, 1386; Chem. Centr. 1859, 872.

A. Kellermann (1) will aus den (sobald sich die Knospen röthen und bevor sie sich vollständig öffnen, gesammelten) Blüthen der Ulme einen rothen und grünen, aus den Blättern dieser Pflanze einen gelben Farbstoff in nicht näher angegebener Weise für technische Zwecke darstellen. Farbstoffe aus der Ulme.

Es wurden bereits im vorhergehenden Jahresberichte, S. 671, mehrere Publicationen namhaft gemacht, welche die Gewinnung technisch-anwendbarer Farbstoffe aus dem Anilin und den ihm homologen Basen zum Gegenstande haben. Es sind im Jahr 1859 zahlreiche Mittheilungen über diesen Gegenstand veröffentlicht worden; wir stellen diese, mit kurzer Angabe des Princips auf welchem die Farbstoffgewinnung beruht, in dem Folgenden zusammen und fügen auch noch gleich einige in engem Anschlufs stehende Publicationen von 1860 hinzu (2). Farbstoffe aus Anilin.

Der Ausgangspunkt für die Gewinnung solcher Farbstoffe ist Runge's Beobachtung, dafs das Anilin mit Chlorkalk ein lasur- oder violettblaues, mit Säuren sich rosenroth färbendes Gemische giebt (3); A. W. Hofmann hatte dann beobachtet, dafs alle unterchlorigs. Alkalien wie der Chlorkalk wirken. — Beale und Kirkham's Verfahren (4) beruht auf der Behandlung einer sauren Lösung von Anilin oder eines Anilinsalzes (die Säure ist eine mit

(1) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, April 1859, 312 in Dingl. pol. J. CLII, 397; Polytechn. Centralbl. 1859, 750; Chem. Centr. 1859, 446. — (2) Eine Zusammenstellung von Verfahrungsweisen, die auf die Gewinnung von Farbstoffen aus Anilin Bezug haben, hat E. Kopp (Rép. chim. appliquée II, 108) gegeben. — (3) Nach Berthelot (Rép. chim. appliquée I, 284; Dingl. pol. J. CLIII, 159; Chem. Centr. 1859, 463) ist die Reaction nicht für das Anilin exclusiv characteristisch, sofern auch Phenol mit wenig Ammoniak versetzt auf Zusatz von Chlorkalk eine ähnliche blaue Färbung giebt. — (4) Aus d. London Journ. of Arts, December 1859, 357 in Dingl. pol. J. CLV, 59; Polytechn. Centralbl. 1860, 205; Chem. Centr. 1860, 159; Rép. chim. appliquée II, 108.

Farbstoffe aus Anilin.

Kalk ein lösliches Salz bildende) mit allmälig zugefügten Mengen Chlorwasser oder Chlorkalk, wo eine Flüssigkeit erhalten wird, die frisch verwendet blau, nach mehrstündigem Stehen lila oder purpurn färbe (die Farben eignen sich namentlich zum Färben von Seide ohne Anwendung von Beizmitteln; mit Hülfe der letzteren können sie auch zum Färben anderer Gespinnstfasern benutzt werden). — Nach W. H. Perkin's Verfahren (1) wird eine kalte Lösung von schwefels. Anilin oder einem Gemenge der schwefels. Salze von Anilin und homologen Basen mit so viel zweifach-chroms. Kali in wässeriger Lösung gemischt, dafs das Kali des letzteren Salzes mit der Schwefelsäure des ersteren einfach-schwefels. Kali bilden kann; nach 10 bis 12 Stunden wird das ausgeschiedene schwarze Pulver abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, durch wiederholtes Digeriren mit leichtem Steinkohlentheeröl ein verunreinigender brauner Körper ausgezogen, der Rückstand getrocknet und mit Holzgeist behandelt, welcher den neuen Farbstoff (2) auflöst; aus dieser Lösung wird der Farbstoff durch Verdunsten des Holzgeistes erhalten. Um Lila oder Purpurroth zu färben, wird eine starke Lösung dieses Farbstoffs (vorzugsweise in Weingeist) zu einer verdünnten und kochenden Lösung von Weinsäure oder Oxalsäure gesetzt, und die Seide oder Baumwolle nach dem Erkalten der Mischung in dieselbe getaucht;

(1) Pharm. J. Trans. [2] I, 144; Dingl. pol. J. CLV, 60; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 197; Rép. chim. appliquée I, 462 u. II, 109. Perkin u. M. Gray's patentirtes Verfahren zum Beizen der Baumwollenzeuge behufs des Färbens, namentlich mit Anilinfarben, findet sich in Repert. of Patent-Inventions, Februar 1860, 147; Dingl. pol. J. CLVI, 151; Chem. Centr. 1860, 444 (das Baumwollenzeug soll mit Bleizucker imprägnirt und dann mittelst Ammoniak und kohlens. Natron Bleioxyd in der Faser ausgeschieden werden); vgl. die Bemerkungen der Redaction von Dingl. pol. J. in diesem Journal CLVI, 158; Chem. Centr. 1860, 445. — (2) „Anilin-Violett", auch „Anilin-Purpur" und „Anileïn" (vgl. Hunt in Rép. chim. appliquée II, 106) genannt.

zum Färben von Wolle soll diese mit der erwähnten Lösung und mit Eisenvitriol gekocht, dann in Seifenwasser gespült werden. — Einen als „Fuchsiacin" (von der Aehnlichkeit der Farbe mit der der Fuchsiablüthen), dann als „Fuchsin" benannten Farbstoff stellten wie es scheint zuerst (1) Renard und Franc (2) durch die Einwirkung wasserfreier Chlormetalle auf Anilin und die Basen, die mit dem ersteren gewonnen werden, dar. Nach dem Verfahren, welches für A. Brooman (3) in England patentirt wurde, wird eine Mischung von Anilin und wasserfreiem Zinnchlorid 15 bis 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt, wo die gelbliche Farbe in prächtiges Roth (in dünnen Schichten erkennbar; in dickeren Schichten erscheint die Farbe schwarz) übergeht; die Mischung wird dann bei dem Erkalten gallertartig; zur Reinigung des in dieser Masse enthaltenen Farbstoffs wird dieselbe in siedendem Wasser gelöst und die Lösung siedend-heiſs filtrirt, wo sich der Farbstoff beim Erkalten abscheidet (vollständige Abscheidung wird durch Auflösen von verschiedenen festen Salzen in der Flüssigkeit bewirkt); zum Färben benutzt man die Lösung des Farbstoffs in Wasser, unter Anwendung salziger oder saurer Beizmittel (mit Ausnahme von Mineralsäuren); statt mit Zinnchlorid könne das Anilin zur Gewinnung dieses Farbstoffs auch mit Quecksilberchlorid oder Eisenchlorid oder Kupferchlorür behandelt werden. Speciellere chemische Untersuchungen dieses Farbstoffs besprechen wir im nächsten Jahresbericht. — Nach A. Schlumberger (4) ist das Renard-Franc'sche

Farbstoffe aus Anilin.

(1) Vgl. jedoch S. 757 f. — (2) Aus d. Moniteur industriel vom 1. November 1859 in Dingl. pol. J. CLIV, 397; Polytechn. Centralbl. 1860, 205; Chem. Centr. 1860, 128. — (3) Aus d. London. Journ. of Arts, December 1859, 356 in Dingl. pol. J. CLV, 61; Polytechn. Centralbl. 1860, 205; Chem. Centr. 1860, 143; Rép. chim. appliquée II, 110. — (4) Aus dem Bulletin de la soc. industr. de Mulhouse, Mars 1860 in Rép. chim. appliquée II, 113.

Farbstoffe aus Anilin.

Anilin-Violett (Fuchsin) von Verguin entdeckt worden. Leichter lasse sich dasselbe erhalten durch Erhitzen von 100 Th. wasserfreiem Anilin mit 60 Th. salpeters. Quecksilberoxydul ($Hg_2O, NO_5 + 2 HO$) in einem trockenen Kolben bis zum Kochen, wo die Masse braun und dann schön roth wird, Auskochen derselben mit dem 2- bis 3 fachen Volum Wasser zur Beseitigung unzersetzter Substanz, und nachheriges Auskochen zur Lösung des Farbstoffs. Es lasse sich auch zur Einwirkung auf das Anilin, statt des Zinnchlorids, ein Gemenge von Quecksilberchlorid mit Zinnamalgam anwenden. — R. D. Kay (1) erhitzt eine saure Lösung von schwefels. Anilin (aus 50 Th. Anilin und 40 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. die mit 1400 Th. Wasser verdünnt sind) mit (200 Th.) Manganhyperoxyd auf 100° unter Umrühren bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und zieht den theilweise noch in dem letzteren enthaltenen Farbstoff durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure aus, versetzt die vereinigten Flüssigkeiten mit Ammoniak bis zur Neutralisation der Säure und zieht aus dem hierbei entstehenden, Mangan und den Farbstoff enthaltenden Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen des letzteren den Farbstoff mittelst Weingeist oder Holzgeist aus; der in dieser Lösung enthaltene Farbstoff wird als „Harmalin" (2) bezeichnet. — Nach C. G. Williams (3) läfst sich aus den flüchtigen Basen, welche durch trockene Destillation von Chinin, Cinchonin, Strych-

(1) Aus d. London Journ. of Arts, Januar 1860, 29 in Dingl. pol. J. CLV, 207; Polytechn. Centralbl. 1860, 284; Chem. Centr. 1860, 160; J. pharm. [3] XXXVII, 317; Rép. chim. appliquée II, 111. — (2) Weshalb der Name der von Fritzsche im Samen von Peganum harmala gefundenen Base (vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 636; f. 1849, 386; f. 1853, 478) für dieses Product gewählt wurde, erhellt nicht. — (3) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Januar 1860, 208 in Dingl. pol. J. CLV, 208; Chem. Centr. 1860, 359.

nin oder Brucin mit einem Ueberschufs eines Alkalihydrats erhalten werden, in der Art ein dem Anilin-Violett analoger blauer Farbstoff erhalten, dafs man den über 177° siedenden Theil des öligen Destillats mit Jodamyl, Einfach-Schwefelamyl oder anderen geeigneten Amylverbindungen behandele, die Mischung mit Wasser und überschüssigem Ammoniak versetze und koche, bis die ölartige Flüssigkeit dunkelblau, violett oder purpurfarbig geworden und die Farbe nicht mehr intensiver wird; der unter 177° siedende Theil des öligen Destillats soll mit einer Amylverbindung gemischt in einem verschlossenen Gefäfse auf etwa 121° erhitzt und dann die Mischung mit Wasser und Quecksilberoxyd oder einem anderen unter diesen Umständen Sauerstoff abgebenden Oxyd gekocht werden, bis die eintretende blaue, violette oder purpurrothe Färbung an Reinheit und Intensität nicht mehr zunimmt. Das Perkin'sche Verfahren zur Darstellung des Anilin-Violetts ändert Williams dahin ab, dafs er mit einer Auflösung von schwefels. Anilin oder des schwefels. Salzes einer ähnlichen Base eine Auflösung von übermangans. Kali nach dem Aequivalentenverhältnifs vermischt, den Niederschlag (welcher dem durch Einwirkung von zweifach-chroms. Kali auf das Anilinsalz erhaltenen ähnlich aber von der im letzteren Falle zugleich gebildeten braunen Verbindung fast frei ist) durch Auskochen mit leichtem Steinkohlentheeröl reinigt und in Alkohol löst; es werde bei der Einwirkung von übermangans. Kali auf ein Anilinsalz nicht nur ein blauer, violetter oder purpurrother Farbstoff gefällt, sondern zugleich auch ein zweiter Farbstoff erzeugt, der in der Flüssigkeit gelöst bleibt und Gespinnstfasern (namentlich Seide) carmoisin- oder scharlachroth färbt. — Das Verfahren von D. Price (1) zur Darstellung violetter

Farbstoffe aus Anilin.

(1) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Februar 1860, 159 in Dingl. pol. J. CLV, 306; Chem. Centr. 1860, 283; Rép. chim. appliquée II, 112.

Farbstoffe aus Anilin. oder rother Farbstoffe beruht endlich auf der Behandlung der schwefels. Salze von Anilin und den homologen Basen mit Bleihyperoxyd. 1 Aeq. Anilin, 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat und Wasser (die 20fache Menge des Anilins) werden auf 100° erhitzt und 1 Aeq. Bleihyperoxyd zugesetzt, das Gemenge einige Zeit gekocht und noch heifs filtrirt, aus dem purpurrothen Filtrat nach Zusatz eines Ueberschusses von Aetznatron das unzersetzt gebliebene Anilin abdestillirt, aus der rückständigen Flüssigkeit der ausgeschiedene unreine Farbstoff abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen, mit etwas Weinsäure enthaltendem Wasser gekocht, die von ungelöst gebliebenen Verunreinigungen abfiltrirte Lösung des Farbstoffs eingedampft, die dabei sich ausscheidende harzige Substanz wieder durch Filtriren beseitigt, und das nun erhaltene, das „Violin" enthaltende Filtrat zum Färben verwendet. „Purpurin" wird dargestellt durch Erhitzen der Lösung von 2 Aeq. Anilin und 2 Aeq. Schwefelsäure in Wasser (der 20fachen Menge von der der Schwefelsäure) zum Kochen, Zusatz von 1 Aeq. Bleihyperoxyd, 1- bis 2stündiges Kochen des Gemenges, Heifsfiltriren, Sammeln des sich beim Erkalten flockig abscheidenden Theils des Farbstoffs und Reinigen desselben durch Kochen mit weinsäurehaltigem Wasser u. s. w. wie eben angegeben (die von der flockigen Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Gewinnung des unzersetzt gebliebenen Anilins mit überschüssigem Aetznatron destillirt, das Rückständige in der im Vorstehenden für „Violin" angegebenen Weise behandelt). „Roseïn" endlich wird dargestellt durch Zusatz von 2 Aeq. Bleihyperoxyd zu der kochenden wässerigen Lösung von 1 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Schwefelsäure, kurz dauerndes Kochen, Filtriren der rosenrothen Flüssigkeit, Concentriren derselben und Beseitigen der dabei sich ausscheidenden harzigen Substanzen. Bei der Darstellung des „Roseïns" wird fast alles Anilin zerstört, bei der des Violins und Purpurins entweicht viel Anilin während des Kochens und ist dieses zweckmäfsig

in einem Destillationsapparate vorzunehmen. Die beschriebenen Farbstoffe können aus den wie angegeben bereiteten Lösungen durch Fällen mit Natron in fester Form erhalten werden.

Ueber organische Farbmaterialien vgl. auch bei Farbstoffe (S. 520 ff.) und bei Pflanzenchemie.

Mineralfarben.

Salvetat (1) machte Mittheilungen über die Darstellung verschiedener, namentlich grüner und violetter, für Zeug- und Papiertapetendruck anwendbarer Mineralfarben. Zur Bereitung verschieden, von Gelbgrün bis Blaugrün, nuancirten Chromgrüns calcinirt er ein Gemenge von Chromoxyd mit Thonerdehydrat und kohlens. Kobaltoxydul nach angemessenem Verhältnifs in einer oxydirenden Atmosphäre. — Das s. g. Smaragd-Grün oder Pannetier's Grün wird dargestellt durch Calciniren eines Gemenges von zweifach-chroms. Kali und krystallisirter Borsäure bei einer die Rothglühhitze nicht übersteigenden Temperatur, wo Sauerstoff und Wasser entweichen und eine als ein Doppelsalz aus bors. Chromoxyd und bors. Kali betrachtete Masse rückständig bleibt (das beste Verhältnifs entspricht der Gleichung : $8(BO_3, 3HO) + KO, 2CrO_3 = Cr_2O_3, 6BO_3 + KO, 2BO_3 + 24HO + 3O$), bei deren Behandlung mit Wasser Borsäure und bors. Kali gelöst werden und Chromoxydhydrat $Cr_2O_3, 2HO$ zurückbleibt; dieses ist die fragliche Farbe (2);

(1) Compt. rend. XLVIII, 295; Instit. 1859, 51; Dingl. pol. J. CLI, 391. Vgl. den Auszug aus dem durch C. Köchlin der Soc. industr. de Mulhouse erstatteten Bericht in Rép. chim. appliquée I, 501 (hier wird auch die Darstellung des „Zinkocker" besprochen, einer bräunlichen Farbe, die durch Lösen gleicher Aequivalente Eisen und Zink (bei Anwendung anderer Verhältnisse erhält man andere Nuancen) in Salzsäure, Fällen mit kohlens. Natron, Rösten des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags bei Dunkelrothglühhitse dargestellt wird). — (2) Dieselbe Darstellungsweise dieser Farbe war vorher auch durch Guignet (Bull. soc. chim., séance du 25 Janvier 1859; Rép. chim.

Mineralfarben.

es löst sich nicht in siedender Salzsäure und wird schon weit unter der Glühhitze unter Wasserverlust braun. — Durch Fällen der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit phosphors. Natron erhält man einen als schöne rosenrothe Farbe verwendbaren Niederschlag, welcher durch Erhitzen in Rothviolett bis Violettblau übergeführt werden kann. — Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet grünlichweifse phosphors. Nickeloxydul wird in der Rothglühhitze gelb (zu „Nickelgelb").

A. Dick (1) beschrieb die Darstellung einer gelben Farbe aus dem beim Weichmachen des Blei's (wo durch Erhitzen desselben in einem Flammofen unter Luftzutritt das Antimon und das Arsen nebst einem Theile des Blei's oxydirt werden) entstehenden Oxyd; letzteres wird fein gemahlen tagelang, zuletzt unter Zusatz von Kochsalz, bei Luftzutritt calcinirt, dann zum Rothglühen erhitzt, mit Wasser ausgewaschen und gemahlen.

pure I, 198) bekannt geworden; Derselbe nimmt 3 Th. krystallisirte Borsäure auf 1 Th. zweifach-chroms. Kali. In England ist dieses Verfahren für W. Gilbee patentirt worden (Dingl. pol. J. CLII, 191, aus d. Repert. of Patent-Inventions, April 1859, 312). Ein schönes Chromgrün erhält man nach Arnaudon (Rép. chim. appliquée I, 201; aus d. Technologiste durch d. Polytechn. Centralbl. 1859, 1452 in Dingl. pol. J. CLV, 304) in der Art, dafs man ein inniges Gemenge (dieses wird durch Lösen in etwas warmem Wasser und Eindampfen erreicht) von 128 Th. krystallisirtem neutralem phosphors. Ammoniak und 149 Th. zweifach-chroms. Kali auf 170 bis 180° erhitzt (hier wird die Masse taigig und bläht sich auf; es darf nicht über 200° erhitzt werden), bis es grün geworden ist, und diese Masse dann mit heifsem Wasser auswascht; das so erhaltene Chromoxyd(hydrat) ist sehr fein zertheilt und von schön grüner Farbe; nach dem Trocknen bei 160° zum Glühen erhitzt verliert es Wasser, schwärzt sich nicht sondern färbt sich violettroth, und bei dem Erkalten wird es nun grau und dann grün (von anderer Nuance als vor dem Erhitzen). — (1) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, August 1859, 110 durch d. Polytechn. Centralbl. 1859, 1305 in Chem. Centr. 1859, 800.

L. Pappenheim (1) machte Mittheilung über eine im Handel als „Steinbühler Gelb“ vorkommende schöne gelbe, aus Chromsäure, Kalk und Kali bestehende und bei Einwirkung von kaltem Wasser bald Chromsäure in Lösung gehen lassende Farbe. Mineralfarben.

Kuhlmann (2) besprach die Bildung von basisch-schwefels. Kupferoxyd $4CuO, SO_3 + 3HO$ und die Anwendung desselben statt des nachtheiligeren Schweinfurter Grüns in der Malerei und Tapetenfabrikation. Das genannte basische Salz entsteht u. a. unter Kohlensäureentwickelung bei der Einwirkung von neutralem wässerigem schwefels. Kupferoxyd bei 60° und höherer Temperatur auf Kreide (der gleichzeitig sich bildende schwefels. Kalk kann durch Auskochen mit viel Wasser entfernt werden) oder Dolomit (wo schwefels. Magnesia als Nebenproduct gewonnen werden kann).

E. Kopp (3) beschrieb sein Verfahren zur Darstellung des Antimonzinnobers im Grofsen. Er bereitet denselben durch Mischen der Lösungen von unterschwefligs. Kalk (dargestellt durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Schwefelcalcium; der unterschwefligs. Kalk mufs im Ueberschusse vorhanden sein) und Chlorantimon (dargestellt durch Lösen von geröstetem Schwefelantimon in Salzsäure), Erwärmen der Mischung auf 50 bis 60° unter stetem Umrühren bis die eintretende rothe Färbung noch in's Orangefarbene zieht, Absetzenlassen des Niederschlags (die davon getrennte Flüssigkeit wird durch Zusatz von Schwefelcalcium wieder zur Ge-

(1) Aus d. Monatsbl. d. Gewerbever. zu Köln, Mai 1859 in Dingl. pol. J. CLIV, 76; Polytechn. Centralbl. 1859, 973; Chem. Centr. 1859, 600; Chem. Gaz. 1859, 419. — (2) Compt. rend. XLIX, 972 u. 976; Dingl. pol. J. CLV, 199. — (3) Rép. chim. appliquée I, 256; ausführlicher aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1859, Nr. 148 in Dingl. pol. J. CLIV, 296; Polytechn. Centralbl. 1859, 1599; Chem. Centr. 1859, 945.

Mineralfarben. winnung von unterschwefligs. Kalk benutzt), Auswaschen desselben und Trocknen in gelinder Wärme. Der Antimonzinnober ist eine der Luft und dem Licht, Schwefelwasserstoff und schwachen Säuren widerstehende Farbe, welche Kopp namentlich als geeignet zur Verwendung als Oelfarbe betrachtet.

Ueber die Darstellung von Permanent-Weifs vgl. S. 721, über Zinkweifs S. 722.

Mineralogie.

E. Söchting (1) hat eine umfassende Uebersicht der Beobachtungen, welche Einschlufs von Flüssigkeiten in Mineralien betreffen, gegeben; er kommt zu dem Schlufs, dafs im Allgemeinen für diese Einschlüsse eine auf wässerigem Wege vor sich gegangene Bildung anzunehmen sei. Allgemeines. Einschlufs von Flüssigkeiten in Mineralien.

R. Hermann (2) beschrieb das Vorkommen von Graphit bei Ajagufs in der Kirgisensteppe, wo dieses Mineral in dem Thonschiefer ein weithin sich erstreckendes Lager bildet. Der durch erdige Beimengung stark verunreinigte Graphit ergab das sp. Gew. 2,60; er zerbricht leicht in der Richtung der schieferigen Absonderung; es wurden darin gefunden 40,55 pC. Kohlenstoff, 56,56 erdige Substanz (gröfstentheils aus einem Silicat von Thonerde mit geringem Eisenoxyd- und Magnesiagehalt bestehend; mechanisch beigemengt ist Sand) und 2,80 Wasser. Metalloïde. Graphit.

Ueber Graphit vgl. auch S. 68 dieses Jahresberichts.

Nach Breithaupt (3) kommt eine vermuthlich neue Modification des Kohlenstoffs — schwarz, metallisch-glän-

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 417. — (2) Aus d. Bull. des Natural. de Moscou 1858, Nr. 4, 530 in Jahrb. Min. 1859, 815. — (3) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1859, Nr. 38, 348 in Jahrb. Min. 1859, 816.

zend, von krystallinischer Beschaffenheit und 1,9 sp. Gew. — als Seltenheit zu Singbhom in der Gegend von Calcutta auf Kupfer- und Eisengängen vor, die in Thonschiefer aufsetzen.

Diamant. Ueber das Vorkommen von Diamanten in Hall-County (Georgia) hat C. T. Jackson (1) Mittheilung gemacht.

Metalle. Platin. Haidinger (2) beschrieb eine $11^1/_4$ Wiener Pfund schwere Platinstufe (aus Nischnei-Tagilsk) des k. k. Hof-Mineraliencabinets zu Wien.

Bleekrode (3) analysirte ein Platinerz von Goenoeng Lawack auf Borneo, welches im Ansehen keinen Unterschied von dem früher (4) untersuchten Erz aus Borneo zeigte, indessen durch vorgängige Behandlung mit Quecksilber vom Gold befreit war. Die nach Claus' Methode ausgeführte Analyse ergab :

A*)									B**)	
Hg	Fe_3O_4	Os	Pt	Ir	Pd u. Rh	Fe	Cu	Os u. a.	Mineralien	Summe
0,658	0,420	0,480	71,870	7,920	1,286	5,866	0,430	8,430	2,240	99,600

*) A = In Salzsäure löslich. — **) B = Unlösliches.

Mit dem Magnet liefsen sich aus diesem Erz 2,22 pC. ausziehen. Dieser magnetische Antheil des Erzes gab an Salzsäure 0,95 pC. Eisenoxydul und 0,23 pC. Quecksilber ab, und enthielt 12,5 pC. in kochendem Königswasser unlöslichen Chromeisensand; das Uebrige enthielt in 100 Th. :

Pt	Fe	Cu	Ir, Pd u. Os
75,71	12,88	0,36	11,05.

F. Weil (5) fand in Platinerz aus Californien bei der Analyse desselben nach Berzelius' Methode :

Pt	Ir	Rh	Pd	Fe	Cu	Os*)	IrOs**)	Summe
57,750	3,100	2,450	0,250	6,790	0,200	0,816	27,650	99,006

*) nicht mit Iridium legirt. — **) darin 20,77 Os und 6,88 Ir.

(1) Compt. rend. XLVIII, 851. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXV, 345. — (3) Pogg. Ann. CVII, 189; J. pr. Chem. LXXVII, 384. — (4) Jahresber. f. 1858, 675. — (5) Aus Armengaud's Génie industr., Mai 1859, 262 in Dingl. pol. J. CLIII, 41; Jahrb. Min. 1860, 354.

Platin.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (1) haben in der S. 243 ff. angegebenen Weise folgende Platinerze analysirt : *1*), *2*) u. *3*) s. g. columbische (von Choco), *4*), *5*) u. *6*) californische, *7*) vom Oregon, *8*) aus Spanien, *9*) u. *10*) australische, *11*) u. *12*) russische :

	1)	*2*)	*3*)	*4*)	*5*)	*6*)
Platin	86,20	80,00	76,82	85,50	79,85	76,50
Iridium	0,85	1,55	1,18	1,05	4,20	0,85
Rhodium	1,40	2,50	1,22	1,00	0,65	1,95
Palladium	0,50	1,00	1,14	0,60	1,95	1,30
Gold	1,00	1,50	1,22	0,80	0,55	1,20
Kupfer	0,60	0,65	0,88	1,40	0,75	1,25
Eisen	7,80	7,20	7,43	6,75	4,45	6,10
Osmium-Iridium	0,95	1,40	7,98	1,10	4,95	7,55
Sand	0,95	4,35	2,41	2,95	2,60	1,50
Blei?						0,55
Osmium u. Verlust					0,05	1,25
	100,25	100,15	100,28	101,15	100,00	100,00

	7)	*8*)	*9*)	*10*)	*11*)	*12*)
Platin	51,45	45,70	59,80	61,40	77,50	76,40
Iridium	0,40	0,95	2,20	1,10	1,45	4,30
Rhodium	0,65	2,65	1,50	1,85	2,80	0,30
Palladium	0,15	0,85	1,50	1,80	0,85	1,40
Gold	0,85	3,15	2,40	1,20	? *)	0,40
Kupfer	2,15	1,05	1,10	1,10	2,15	4,10
Eisen	4,30	6,80	4,30	4,55	9,60	11,70
Osmium-Iridium	37,30	2,85	25,00	26,00	2,35	0,50
Sand	3,00	35,95	1,20	1,20	1,00	1,40
Osmium u. Verlust		0,05	0,80		2,30	
	100,25	100,00	100,00	100,20	100,00	100,50

*) Wenn vorhanden, im Verlust einbegriffen.

Osmium-Iridium.

Ein früher aus Californien gekommenes Erz enthielt nur Osmium-Iridium (96,5 pC. desselben neben 3,5 pC. Sand); die unter *4*) bis *6*) gegebenen Zahlen gelten für in neuerer Zeit von dort gekommene Platinerze. — Analysen von Osmium-Iridium, welches aus Platinerz oder aus Platinrückständen in der S. 244 u. 249 angegebenen Weise isolirt war, ergab bei Deville und Debray's nach dem S. 250 ff. beschriebenen Verfahren folgende Resultate (nach Abzug des beigemengten Sandes) :

(1) In der S. 230 angef. Abhandl.

1) u. *2*) Osmium-Iridium aus columbischem Platinerz [*2*) enthält viele grofse glänzende Blättchen und dicke Körner]; *3*) aus californischem Platinerz: *4*) das eben erwähnte nur aus Osmium-Iridium bestehende Erz aus Californien; *5*) Osmium-Iridium aus Platinerz aus Borneo; *6*) bis *10*) aus russischem Platinerz [*7*) bildete schöne Blättchen von 18,9 sp. Gew.; *8*) dicke Körner aus demselben Rückstand wie *7*), von 18,8 sp. Gew.; *9*) breite Blätter von 20,4 sp. Gew. und *10*) dicke Körner aus demselben Erz, von 20,5 sp. Gew.] :

	1)	*2*)	*3*)	*4*)	*5*)	*6*)	*7*)	*8*)	*9*)	*10*)
Ir	70,40	57,80	53,50	58,13	58,27	77,20	43,28	64,50	43,94	70,36
Rh	12,30	0,63	2,60	3,04	2,64	0,50	5,73	7,50	1,65	4,72
Pt	0,10				0,15	1,10	0,62	2,80	0,14	0,41
Ru	0,00	6,37	0,50	5,22		0,20	8,49		4,68	
Os	17,20	35,10*)	43,40	33,46	38,94	21,00	40,11	22,90	48,85	23,01
Cu		0,06		0,15		Spur	0,78	0,90	0,11	0,21
Fe		0,10					0,99	1,40	0,63	1,29
	100,00	100,06	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*) Bei dieser Analyse wurde das Osmium direct bestimmt, bei den anderen nur aus dem Verlust.

Deville und Debray geben für die in breiten glänzenden Blättern auftretenden Proben *1*), *3*) u. 9), unter Annahme dafs Ruthenium und Osmium isomorph seien, die Formel (Os, Ru), (Ir, Rh), für die in Körnern auftretenden, rutheniumfreien und an Iridium reichen Proben *8*) u. *10*) die Formel Os (Ir, $Rh)_3$.

Gold. Ueber das Vorkommen von Gediegen-Gold und die Art, wie es in Alluvial- und Diluvial-Boden gekommen sein mag, hat F. A. Genth (1) Mittheilungen gemacht.

Pietzsch fand, wie H. Ludwig (2) mittheilt, in einem Stückchen californischen Goldes 75,86 pC. Au, 20,67 Ag, 2,44 Quarz (Summe 98,97). Die Gehalte an Gold und Silber stehen im Aequivalentverhältnifs Au_3Ag. Ludwig discutirt die Frage, ob das gediegene silberhaltige Gold nach einfachen Aequivalentverhältnissen zusammengesetzt sei, und berechnet auf die verschiedenen Analysen solchen Goldes Formeln.

(1) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 253; Phil. Mag. [4] XVIII, 318. — (2) Arch. Pharm. [2] XCVIII, 142.

J. D. Whitney (1) machte Mittheilung über die Krystallformen (∞O, O und mO∞) des am Oberen-See vorkommenden Gediegen-Kupfers, dessen sp. Gew. er = 8,838 fand; Vivian (2) beschrieb baumförmiges Gediegen-Kupfer von der Clandudno-Grube bei Great-Armshead in Nordwales. Kupfer.

F. A. Genth (3) untersuchte Gediegen-Eisen, welches in der Gegend von Knoxville in Tennessee in erheblicher Menge vorkommen soll (die Localität und die Art des Vorkommens ist nicht genauer bekannt). Das untersuchte Stück bildete eine $1^{1}/_{2}$ Zoll lange und breite, etwa $^{3}/_{8}$ Zoll dicke Platte, die auf der einen Seite mit einem Silicat von Eisen, Magnesia und Kalk überzogen war. Das Eisen war frei von Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel, und ergab bei der Analyse : Eisen.

Fe	Ni	Co	Mg	Ca	Si	Summe
99,790	0,140	Spur	0,022	0,121	0,075	100,148.

Ein ganz ähnliches Gediegen-Eisen erhielt Genth auch als im nördlichen Alabama vorkommend.

C. v. Reichenbach (4) machte Mittheilung über das Vorkommen von Gediegen-Blei in kleinen Körnern in grauem wackenartigem Basalttuffe vom Rautenberg im nördlichen Mähren. Blei.

Gediegen-Wismuth von dem Gipfel des Sorato in Bolivia, wo es in breitblätterigen Massen vorkommt, ergab bei F. A. Genth's Analyse (5) : Wismuth.

99,914 Bi; 0,042 Te; Spur von Fe (Summe = 99,956).

F. Field (6) untersuchte ein anscheinend aus Gediegen-Arsenik bestehendes Mineral aus einer ganz nahe bei Arsenik.

(1) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 11; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 238. — (2) Aus Quart. Journ. Geol. Soc. XV, 109 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 241. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 246. — (4) Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1859, 53. — (5) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 247. — (6) Chem. Soc. Qu. J. XII, 8; J. pr. Chem. LXXIX, 62; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 375; Rép. chim. pure II, 216.

Copiapo in Chili befindlichen Grube, welches das spec. Gew. 5,75 ergab, unter dem Hammer leicht mit körnigem Bruche zersprang und auf den Bruchflächen eisengraue Färbung zeigte. Er fand darin 79,21 pC. As, 12,56 Ag, 3,24 Co. Wasser entzog demselben arsenige Säure (zugleich ging etwas Kobalt in Lösung), und nach der Menge der so ausziehbaren arsenigen Säure betrachtet Field das Mineral bestehend aus

66,17 As; 17,22 AsO_3; 12,56 Ag; 3,24 Co; Spur v. CoO (Summe 99,19).

Wie Field mittheilt, betrachtet Domeyko dieses Mineral als ein Gemenge von Gediegen-Arsen, arseniger Säure, Gediegen-Silber und Arsenkobalt.

Telluride und Arsenide. Blättertellur. S. J. Kappel (1) analysirte mit Bergart innig verwachsenes Tellurblei von Nagyág in Siebenbürgen; er schliefst, dafs das reine Erz in 100 Th. enthalte:

S	Au	Te	Se	Ag	Pb
8,56	12,75	15,11	1,66	1,82	60,10.

Tetradymit. C. U. Shepard (2) beschrieb das Vorkommen von Tetradymit in Lumpkin-County (Georgia).

(Bornit.) C. T. Jackson (3) giebt als Zusammensetzung des bei Dahlonega in Georgia sich in stahlfarbigen glänzenden dicken blätterigen Massen findenden Bornits (von Härte 2,25 und spec. Gew. 7,868):

Bi	Te	Se	Au*)	Summe
79,08	18,00	1,18	0,60	98,86

*) mechanisch beigemengt.

Whitneyit. Whitneyit nennt F. A. Genth (4) ein neues, aus Kupfer und Arsen bestehendes Mineral, welches in der Pewabic-Grube, Houghton-County in Michigan (hier in einem 40 Pfund schweren Klumpen), gefunden wurde, auch

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 345. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVII, 39; im Ausz. Jahrb. Min. 1859, 302. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVII, 366; Compt. rend. XLVIII, 850; Chem. Centr. 1859, 700; J. pr. Chem. LXXIX, 507 (vgl. die hier gemachten, die Methode der Analyse betreffenden kritischen Bemerkungen). — (4) Sill. Am. J. [2] XXVII, 400; J. pr. Chem. LXXIX, 505.

an einigen benachbarten Localitäten in Adern vorkommt. Es hat krystallinische feinkörnige Structur, die Härte 3,5, das spec. Gew. 8,408, Metallglanz, röthlichweifse Farbe, nimmt eine schöne Politur an, läuft aber bald gelblich, dann braun und zuletzt bräunlichschwarz an; es ist etwas hämmerbar. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht unter Ausstofsen von Arsendämpfen; es ist unlöslich in Salzsäure, löslich in Salpetersäure. Seine Zusammensetzung wurde, entsprechend der Formel $Cu_{18}As$, gefunden :

88,07 Cu; 11,81 As; 0,33 Ag u. Unlösl. (Summe 100,21)
88,19 „ 11,41 „ 0,47 „ „ „ („ 100,07).

Guayacanit nannte F. Field (1) ein aus den Cordilleren von Chili stammendes und nach den Schmelzwerken von Guayacana gebrachtes, von ihm zuerst als neu betrachtetes Mineral von Härte 3,5 bis 4 und dem spec. Gew. 4,39, welches bei der Analyse ergab : Enargit (Guayacanit).

48,50 Cu; 31,82 S; 19,14 As; Spuren von Fe u. Ag (Summe 99,46)

wonach er die Formel $3 Cu_2S + AsS_5$ berechnete. Er hat später (2) selbst erkannt, dafs dieses Mineral mit Enargit identisch ist.

Für den Arsenikkies von Sahla in Schweden hatte Behnke (3) ein wesentlich anderes spec. Gew. und etwas andere Zusammensetzung gefunden, als für andere Arsenikkiese, mit welchen übrigens der erstere gleiche Krystallform theilt. Potyka (4) fand die Ursache jener Verschiedenheiten darin, dafs Behnke das Mineral bei der Bestimmung des spec. Gewichtes zu lange der Einwirkung des Wassers ausgesetzt hatte, welches langsam Arsenikkies.

(1) Sill. Am. J. [2] XXVII, 52; Phil. Mag. [4] XVII, 232; J. pr. Chem. LXXVII, 500; Instit. 1859, 156; Rép. chim. pure I, 331; Jahrb. Min. 1859, 302 u. 621. Auch Chem. Soc. Qu. J. XII, 9; J. pr. Chem. LXXIX, 62; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 376. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVII, 387. — (3) Jahresber. f. 1856, 830. — (4) Pogg. Ann. CVII, 302; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 21; Chem. Centr. 1859, 823; Jahrb. Min. 1859, 815; Rép. chim. pure I, 492.

schon in der Kälte, rascher bei dem Kochen darauf zersetzend einwirkt, wobei Schwefelsäure, Eisen und Arsenik in Lösung gehen. Das spec. Gew. des Arsenikkieses von Sahla fand Potyka unter Vermeidung längerer Einwirkung des Wassers = 6,095 für kleine Stücke und = 6,004 für das Pulver, die Zusammensetzung solcher Stücke, auf welche Wasser nicht eingewirkt hatte :

S	Fe	As	Sb	Bi	Summe
19,13	34,78	43,26	1,29	0,14	98,60,

der Formel FeS_2, FeAs entsprechend.

Sulfuride. Rothgültigerz. F. Field (1) fand in dunklem Rothgültigerz aus Chili (die Localität ist nicht genauer angegeben) 59,01 pC. Ag, 23,16 Sb und 17,45 S (Summe 99,62) und in lichtem 64,88 pC. Ag, 15,12 As und 19,81 S (Summe 99,81). — Er untersuchte ferner ein eisengraues Mineral, welches in einer etwa 25 Leguas südöstlich von Coquimbo gelegenen Grube als dünne, einen Gang von Kupferlasur durchsetzende Ader vorkam, und fand darin, nach möglichster Beseitigung des kohlens. Kupferoxyds mittelst Essigsäure und abgesehen von geringen Mengen Antimon, Zink und Silber und vielleicht kohlens. Kalk :

Cu	S	As	Rückst. u. Fe_2O_3	Summe
35,82	17,91	14,20	28,24	96,17;

aus dem relativen Gehalt an Kupfer, Arsen und Schwefel folgert er, dafs darin ein Mineral enthalten ist, für dessen procentische Zusammensetzung sich 52,73 Cu, 26,36 S und 20,91 As ergeben, entsprechend der Formel $3 Cu_2S, AsS_3$, also ein Rothgültigerz, in welchem AgS durch Cu_2S ersetzt ist.

Alisonit. Alisonit nennt Field (2) ein in der Mina Grande bei Coquimbo in Chili, zusammen mit kohlens. Bleioxyd und kohlens. Kupferoxyd, vorkommendes, aus Schwefel,

(1) Chem. Soc. Qu. J. XII, 11; J. pr. Chem. LXXIX, 63. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVII, 387; J. pr. Chem. LXXIX, 58; Chem. Centr. 1859, 446.

Blei und Kupfer bestehendes Mineral. Dieses ist derb, zeigt einen etwas muscheligen Bruch, ist auf frischen Bruchflächen tief-indigoblau, lauft aber der Luft ausgesetzt bald an. Salpetersäure wirkt heftig auf es ein. Es ergab:

53,63 Cu; 28,25 Pb; 17,00 S (Summe 98,88),

entsprechend der Formel $3 Cu_2S, PbS$.

Ein von Shepard als Ducktownit benanntes Mineral von den Ducktown-Gruben in Tennessee ist nach G. J. Brush (1) ein Gemenge von Eisenkies, einem Kupfererz (wahrscheinlich Kupferglanz) u. a. Ducktownit.

Als Homichlin benannte Breithaupt (2) ein dem Kupferkies nahe stehendes Mineral von Plauen im Voigtlande (auch mehrere andere Fundorte werden aufgezählt), welches hier in Begleitung von Kupferpecherz, Malachit und Kupfergrün einen im Grünstein aufsetzenden Kupfererzgang bildet, quadratisch krystallisirt, meistens derb vorkommt, die Härte = 4 bis 5 und das spec. Gew. 4,472 bis 4,480 ergab, speis- bis messinggelb und etwas bronzefarbiger ist als Kupferkies, bald bunt anläuft, schwarzen Strich hat und nach einer ersten von T. Richter ausgeführten Analyse ergab: 22,1 pC. Eisen, 43,2 Kupfer und (aus dem Verlust, mit Vernachlässigung einer geringen Menge erdiger Bestandtheile) 34,7 Schwefel, annähernd entsprechend der Formel $2 Cu_2S + Fe_2S_3$ (3). Nach einer später von Breithaupt (4) mitgetheilten Analyse Richter's enthält der Homichlin: Homichlin.

25,81 Fe; 43,76 Cu; 30,21 S

und die dem Mineral nun beigelegte Formel ist: $3 Cu_2S, Fe_2S_3 + 2 FeS$.

(1) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 129. — (2) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1858, 385, 424; 1859, 65 in Sill. Am. J. [2] XXVIII, 132; aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1859, 7 in Jahrb. Min. 1859, 196; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 231. — (3) Dana (Sill. Am. J. [2] XXVIII, 132) erinnert, daſs diese Zusammensetzung die von Genth's Barnhardtit sei (vgl. Jahresber. f. 1855, 910). — (4) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1859, 321 in Sill. Am. J. XXIX, 373.

Zinkblende.

Th. Scheerer (1) fand in möglichst rein ausgesuchten Stücken einer krystallinischen schwarzbraunen Blende von Titiribi in Neu-Granada, welche von kleinen Klüften und Sprüngen durchzogen ist die mit Bleiglanz erfüllt sind, 4,40 pC. PbS, 0,52 CuS und 0,12 SbS_3 (aufserdem auch Spuren von Ag, Au und As), und nach Abzug dieser 5,04 pC. als Beimengungen betrachteten Schwefelmetalle in der eigentlichen Blende :

80,85 ZnS; 1,05 CdS; 17,58 FeS; 1,89 MnS (Summe = 100,87)

im Wesentlichen der Formel 4ZnS + FeS entsprechend. Er erinnert, dafs Schwefeleisen und Schwefelzink in demselben Aequivalentverhältnifs auch in anderen Blenden (z. B. aus der Gegend von Christiania, von Shelburne in Nord-Amerika, aus Toskana) gefunden wurden, und dafs dieses Aequivalentverhältnifs von dem bei dem Marmatit geltenden (3ZnS + FeS) verschieden ist.

Wasserfreie Oxyde. Quarz.

Kenngott (2) machte Mittheilungen über Quarz mit regelmäfsig begrenzten Hohlräumen, die von (unvollständig umschlossenen, so dafs eine Auflösung stattfinden konnte) Anhydrit-Krystallen abzuleiten sind, Söchting (3) über den Einschlufs von Feldspath in Quarzkrystallen, Albr. Müller (4) über den Einschlufs von Bergkrystall in Bergkrystall, über hohle Formen im Bergkrystall und über Restitution gebrochener Bergkrystalle.

Rutil.

Kenngott (5) beschrieb einen Rutilzwilling aus dem Dolomit von Campo longo; derselbe zeigt die Flächen ∞P . P und vereinzelt ∞P∞ und P∞, und Zusammensetzungsfläche ist 3P∞.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung 1858, 122 ff. in Jahrb. Min. 1859, 818; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 401. — (2) Aus d. Verhandl. d. Schweizer. naturforsch. Gesellsch., Bern 1859, 181 ff. in Jahrb. Min. 1859, 800. — (3) Pogg. Ann. CVII, 654; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 199. — (4) Aus d. Verhandl. d. Baseler naturforsch. Gesellsch. II, 390 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 70. — (5) Aus d. Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. in Zürich IV, 195 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 71.

Jos. Müller (1) untersuchte ein bei Maxhofen in der Nähe von Deggendorf in Bayern vorkommendes Titaneisen, unregelmäfsige spröde Knollen von eisenschwarzer Farbe, schwarzem Strich, unvollkommenem Metallglanz, Härte ungefähr = 5, spec. Gew. = 4,692. Er fand darin: Titaneisen.

TiO_2	FeO *)	MnO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Summe
51,60	41,79	4,00	1,57	0,90	0,30	100,16.

*) mit Spuren Eisenoxyd.

Die Gehalte an Titansäure, Eisen- und Manganoxydul entsprechen dem Verhältnifs (Fe, Mn)O, TiO_2.

In dünnen glänzenden Blättern und Tafeln von krystallisirtem Eisenglanz vom Vesuv, die nicht magnetisch waren und kein Eisenoxydul enthielten, fand Rammelsberg (2) 98,05 pC. Fe_2O_3 und 1,40 MgO (Summe 99,45). Eisenglanz.

Mehrere Proben Rotheisenerz aus der Umgegend von Marquette am Oberen-See hat J. D. Whitney (3) analysirt.

Dewalque (4) beschrieb das Vorkommen von octaëdrischem Eisenoxyd bei Frassem in der Umgegend von Arlon in Luxemburg, wo dasselbe sich als Ueberzug in Spalten von Sandstein findet. Die deutlichen kleinen Reguläroctaëder sind schwarz, meistens matt, selten glänzend; es zeigt sich keine Spaltbarkeit; der Bruch ist erdig, der Strich ziegelroth, das spec. Gew. = 4,35, die Härte = 7,5. Dewalque fand, das Mineral sei im Wesentlichen aus Eisenoxyd bestehend, mit 0,33 pC. SiO_3, 0,37 Al_2O_3, Spuren von CaO und MgO, aber auch 0,2 pC. S, wonach er es als durch die Umwandlung von Schwefelkies entstanden betrachtet. Martit.

Kokscharow (5) hat über das Magneteisen, namentlich das Vorkommen desselben in Rufsland und die hier sich zeigenden Krystallformen, Mittheilungen gemacht. Magneteisen.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 331; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 702. — (2) In der S. 776 unter (1) angef. Abhandl. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 13. — (4) Instit. 1859, 330. — (5) Materialien zur Miner. Rufslands III, 47.

Magnoferrit. Rammelsberg (1) bezeichnet das magnesiahaltige octaëdrische Eisenerz (2), welches sich unter den Producten der Eruption des Vesuvs von 1855 fand, als Magnoferrit. Drei successive mit dem Magnet ausgezogene Portionen einer neu erhaltenen Menge dieses Minerals ergaben das spec. Gew.: *a* 4,568, *b* 4,638, *c* 4,611, und die Analysen der beiden ersten Portionen:

a :	82,91 Fe_2O_3;	13,60 MgO;	0,99 CuO;	2,51 Unlösl.	(Summe 100,01)
b :	83,30 „	13,41 „	0,59 „	2,00 „	(„ 99,30)

Bei Abrechnung des Kupferoxyds und des Unlöslichen ergeben diese Analysen wie auch die früher ausgeführten eine der Formel 2 MgO, 3 Fe_2O_3 oder 3 MgO, 4 Fe_2O_3 sehr nahe kommende Zusammensetzung; Rammelsberg beharrt bei der schon früher ausgesprochenen Ansicht, dieses Mineral sei mMgO, nFe_2O_3, und die reguläre Form beruhe auf der Isodimorphie der Oxyde RO und R_2O_3. Versuche über die Einwirkung von Wasserdämpfen auf sublimirendes Eisenchlorid, Eisenchlorür und Chlormagnesium lassen ihn noch erörtern, wie in den Fumarolen des Vesuvs aus den aufsteigenden Dämpfen der eben genannten Chlorverbindungen sich Eisenglanz, Magneteisen und Magnoferrit bildeten.

Franklinit. Rammelsberg (3) hat in einer Abhandlung über den Franklinit die früheren Analysen dieses Minerals besprochen, und welche Fehlerquellen und Abweichungen in ihnen enthalten sind. Die Analysen, von welchen

(1) Pogg. Ann. CVII, 451; Jahrb. Min. 1859, 781; ohne die speciellen Resultate der Analysen Berl. Acad. Ber. 1859, 362; J. pr. Chem. LXXVII, 71; Chem. Centr. 1859, 494; Arch. Pharm. [2] C, 20; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 522; Instit. 1859, 306. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 687. — (3) Pogg. Ann. CVII, 312; Chem. Centr. 1859, 824; Jahrb. Min. 1860, 349; Sill. Am. J. [2] XXIX, 371, an welchem letzteren Orte G. J. Brush mittheilt, daſs er, übereinstimmend mit Rammelsberg's Resultaten, bei einer Analyse von Franklinit 65,05 pC. Fe_2O_3, 14,77 Mn_2O_3, 23,30 ZnO und 0,30 Unlösliches (Summe 103,12) erhalten habe.

1) bis *3*) von ihm selbst, *4*) u. *5*) unter seiner Leitung von Schulz theils mit derbem, theils mit krystallisirtem Franklinit (spec. Gew. 5,21) ausgeführt wurden, ergaben : Franklinit.

	1)	*2*)	*3*)	*4*)	*5*)	im Mittel
Fe_2O_3	64,28	65,32	64,92	63,40	64,64	64,51
Mn_2O_3		13,08	13,87	13,28	13,81	13,51
ZnO			25,09	26,83	25,51	25,30 *)
			103,88	103,51	103,96	103,52

*) Mit Ausschlufs von *4*).

Rammelsberg zeigt, dafs jedenfalls ein Theil des Mangans als Oxyd vorhanden sei; seine Erörterungen der möglichen Zusammensetzung des Franklinits leiten ihn zu dem Resultat, dafs ihm in keiner Weise die Formel RO, R_2O_3 beigelegt werden kann, sondern dafs am einfachsten aus den Resultaten der Analyse die Zusammensetzung *a* zu deduciren sei, welche in *b* dahin corrigirt ist, dafs hier die Sauerstoffgehalte in den Basen RO und den Basen R_2O_3 gleich grofs angenommen wurden :

	Mn_2O_3	Fe_2O_3	FeO	ZnO	Summe
a :	13,51	31,64	29,55	25,30	100,00
b :	13,61	27,50	33,31	25,30	99,62,

und er betrachtet den Franklinit als aus 3 Aeq. RO (FeO u. ZnO) auf 1 Aeq. R_2O_3 (Fe_2O_3 und Mn_2O_3) zusammengesetzt. Er betrachtet die Gleichgestaltigkeit einer solchen Verbindung 3 RO, R_2O_3 mit den eigentlichen Spinellen RO, R_2O_3 als eine nothwendige Folge der von ihm anerkannten Isodimorphie der Oxyde RO und R_2O_3 überhaupt.

Bergemann (1) untersuchte den Eisenstein der Grube Louise bei Horhausen auf dem Westerwald. Vorwaltend findet sich hier ein dunkelbrauner faseriger Brauneisenstein (*A*), auf diesem eine stahlgraue Schichte (*B*), und zu oberst ein Mineral in spiegelnden stahlgrauen meist kugeligen Absonderungen (*C*). Für die Analysen wurden diese Eisensteine bei 115° getrocknet. Wasserhaltige Oxyde. Brauneisenstein.

(1) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande, 16. Jahrgang, 127.

Sp. Gew.	Strich	Fe_2O_3	Mn_2O_3	HO	Unlösl.	Summe
3,908	dunkelbraun	82,63	2,35	12,33	2,27	99,58
4,04	schwarzbraun	76,99	8,92	12,13	1,07	99,11
4,681	dunkelroth	89,64	1,40	5,64	2,79	99,47

Die beiden ersten Analysen entsprechen dem Verhältnifs $4 R_2O_3, 5 HO$, die dritte $2 R_2O_3, HO$.

In Brauneisenstein vom Jackson-Eisenberg am Oberen-See fand J. D. Whitney (1) :

SiO_3	HO	Fe	O, nebst Spuren v. CaO u. MgO
6,54	9,31	60,03	24,12 *)

*) aus dem Verlust.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Beryll.

Beryllkrystalle von Mursinsk und aus der Umgegend des Flusses Urulga (Nertschinsk) beschrieb Kokscharow (2).

V. Hofmeister (3) fand, unter Anwendung des S. 675 besprochenen Verfahrens zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde, *A* für graulich-weifsen gemeinen Beryll von Rosenbach in Schlesien und *B* für fast durchsichtigen dunkelgrünen Beryll aus dem Heubachthale des oberen Pinzgau's :

	Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Be_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
A	2,65	65,34	21,01	11,32	1,21	0,26	0,12
		65,69	20,41	11,60	1,45	0,20	0,11
B	2,63	66,22	16,36	12,79	1,63	0,78	0,83

und giebt, da sich die Sauerstoffgehalte von Beryllerde, Thonerde und Kieselsäure annähernd = 1 : 1 : 4 (4) verhalten, die Formel $Be_2O_3, 2 SiO_3 + Al_2O_3, 2 SiO_3$.

Euklas.

Ueber das Vorkommen von Euklas im Ural und über die Formen dieser Krystalle hat Kokscharow (5) Angaben gemacht, und Messungen an diesen russischen und an brasilianischen Krystallen mitgetheilt, welche die von Schabus (6) gefundenen Resultate bestätigen.

(1) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 14. — (2) Materialien zur Mineral. Rufslands III, 72. — (3) J. pr. Chem. LXXVI, 1. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1857, 666. — (5) Materialien zur Miner. Rufslands III, 97. — (6) Jahresber. f. 1852, 855.

Phenakit.

K o k s c h a r o w (1) hat ferner einen schönen Phenakitkrystall aus dem Ilmengebirge beschrieben.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Zirkon.

Aus Messungen an Zirkon-Krystallen von verschiedenen Fundorten leitet D a u b e r (2) den Endkantenwinkel an P = 123°20′ ab. G. v o m R a t h (3) beschrieb Zirkon-Krystalle aus dem Pfitschthale in Tyrol.

Gadolinit.

A. E. N o r d e n s k i ö l d (4) betrachtet nach seiner Untersuchung einiger Gadolinit-Krystalle dieses Mineral als rhombisch krystallisirend, mit dem Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,6249 : 1,3780 und den Winkeln P : P in den Endkanten = 120°43′ und 75°20′, in den Seitenkanten = 137°48′, $\infty P : \infty P$ = 116°0′, $0P : 2\breve{P}\infty$ = 109°57′, $0P : \breve{P}\infty$ = 125°58′, $0P : \frac{1}{2}\breve{P}\infty$ = 145°26′. Ein Krystall von Kårarfvet zeigte $\infty P . P . 0P$, ein anderer von demselben Fundort auch noch $\frac{1}{2}P . 2\breve{P}\infty . \breve{P}\infty . \frac{1}{2}\breve{P}\infty$, ein Krystall von Brodbo vorherrschend die drei brachydiagonalen Domen, an den Enden zwei in einer brachydiagonalen Endkante zusammenstoſsende Flächen von P. N o r d e n s k i ö l d bespricht noch, wie man den Gadolinit und den Epidot in Stellungen bringen kann, daſs die dann entsprechenden Flächen annähernd gleiche Neigungen unter einander zeigen.

Chrysolith. (Boltonit.)

J. L. S m i t h's Ansicht (5), daſs S h e p a r d's Boltonit (6) mit Chrysolith identisch sei, war von K e n n g o t t, unter Berufung auf eine von H a u e r ausgeführte Analyse (7), nicht getheilt worden. G. J. B r u s h (8) hebt gegen H a u e r's Analyse namentlich hervor, daſs das Mineral bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure (mit welcher es H a u e r behandelte) nicht unzersetzt bleibt; er

(1) Materialien zur Miner. Ruſslands III, 83. — (2) Pogg. Ann. CVII, 275. — (3) Pogg. Ann. CVIII, 356. — (4) Oefversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1859, Nr. 7, 287. — (5) Jahresber. f. 1854, 820 f. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1849, 742. — (7) Jahresber. f. 1854, 821. — (8) Sill. Am. J. [2] XXVII, 395; J. pr. Chem. LXXIX, 506.

selbst fand in sehr reinem Boltonit (das Mineral war von Shepard selbst erhalten; die unregelmäfsig ausgebildeten Krystalle waren dunkel-aschgrau, dünne Splitter fast farblos; Spaltbarkeit war in Einer Richtung sehr deutlich vorhanden, die Härte = 6 oder etwas darüber, das spec. Gew. 3,21) :

SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	CaO	Glühverlust	Summe
42,82	54,44	1,47	Spur	0,85	0,76	100,34,

der Chrysolithformel 3RO, SiO_3 entsprechend.

Augit. In durchsichtigen, in der Vesuvlava von 1631 porphyrartig eingewachsenen Augitkrystallen fand Wedding (1) :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Summe
48,86	8,63	2,73	4,54	20,62	14,01	Spur	99,39.

Diallag. Den Diallag aus dem Gabbro von der Baste (Radauthal im Harz), braune oder grünliche grofsblätterige Massen von 3,300 sp. Gew., die in der Richtung der Hauptspaltbarkeit perlmutterglänzend, in einer zweiten zu der ersteren rechtwinkeligen unvollkommeneren Spaltungsrichtung braun schimmernd sind, fand Rammelsberg (2) bestehend aus :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
52,00	3,10	9,36	18,51	16,29	1,10	100,36,

dem Zusammensetzungsverhältnifs 3RO, 2SiO_3 entsprechend.

Smaragdit. In grasgrünem Smaragdit (Härte 5,5; sp. Gew. 3,10 bis 3,12), welcher in dem Saussurit des Euphotids vom Monte-Rosa vorkommt, fand T. S. Hunt (3) :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Cr_2O_3	NiO	NaO	Glühverl.	Summe
54,30	4,54	13,72	19,01	3,87	0,61	Spur	2,80	0,30	99,15

Hornblende-artiges Mineral. A. Knop (4) untersuchte ein der Hornblende ähnliches, namentlich durch seine äufseren Beschaffenheiten

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 395. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 101; Jahrb. Min. 1860, 80; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 235. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVII, 348. — (4) Ann. Ch. Pharm. CX, 363; Chem. Centr. 1859, 604.

an manche Varietäten des Strahlsteines erinnerndes Mineral, welches bei Waldheim in Sachsen im Serpentin auf etwa 1 Zoll mächtigen Gängen von Kalkspath durchsetzt vorkommt. Es ist lauchgrün, durchscheinend, hat Glasglanz und da, wo die stänglichen Aggregate ins Faserige verlaufen, Seideglanz, die Härte etwa = 5 und das spec. Gew. = 2,957. Die Analysen des mittelst Salzsäure von anhängenden Carbonaten befreiten Minerals, *a* von Knop, *b* und *c* von W. Hoffmann ausgeführt, ergaben : Hornblendeartiges Mineral.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	Summe
a	58,71 *)	1,52	5,65	0,25	11,53	10,01	12,38	100,05
b	58,45 *)	1,92	5,53	0,51	10,28	11,12	12,61	100,42
c	58,45 *)	1,74	5,80	0,32	10,76	10,83	12,93	100,83

*) Im Mittel je zwei directer Bestimmungen. — Das Mineral war wasserfrei und verlor beim Glühen nur etwa 0,5 pC.

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO und in SiO_3 (mit Al_2O_3) ist = 10 : 26,9; das Mineral enthält zu viel Kieselsäure (1), um sich als eine Hornblende betrachten zu lassen, und zu viel Basis für die Beilegung der Formel RO, SiO_3. Knop hebt noch den hohen Natrongehalt dieses hornblendeähnlichen Minerals hervor.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 u. RO. Allanit. (Orthit.)

In ausgesuchten Stückchen des Arendaler Orthits fand C. Zittel (2) :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CeO	LaO u. DiO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
32,70	17,44	16,26	0,34	3,92	15,41	11,24	0,90	0,51	0,24	2,47	0,28	101,71

Der Umstand, dafs diese Analyse zu keiner einfachen Formel führt, und der geringe Gehalt an Kohlensäure und Wasser lassen Zittel schliefsen, dafs das untersuchte Mineral durch Beimengungen verunreinigt war.

J. F. L. Hausmann (3) hat eine Monographie des Cordierits in krystallographischer Beziehung veröffentlicht, Cordierit.

(1) Nach G. J. Brush's Vermuthung (Sill. Am. J. [2] XXIX, 378) vielleicht in Folge theilweiser Zersetzung bei der Behandlung mit Salzsäure. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXII, 85; J. pr. Chem. LXXIX, 317; Jahrb. Min. 1859, 816. — (3) Ueber die Krystallformen des Cordierits von Bodenmais in Bayern (Gratulationsschrift an die bayr. Acad. d. Wissensch.); Göttingen 1859.

die an diesem Mineral beobachteten Flächen und Combinationen zusammengestellt (er selbst fand den stumpfen Winkel des Prisma's von 120° nicht verschieden), auch das Vorkommen desselben zu Bodenmais in Bayern besprochen und das Verhältniſs der Krystallisationen des Pinits und Triklasits zu den Formen des Cordierits erörtert.

Granat.

Kokscharow (1) hat über das Vorkommen des Granats in Ruſsland und die hier sich findenden Formen eine umfassende Mittheilung gemacht. Er theilt hier auch mit *A* Karawaiew's Analyse des gelblichbraunen fettglänzenden Kalkeisengranats von Bogoslowsk (aus den Turjinskischen Kupfergruben), *B* im Laboratorium des Berg-Departements zu St.-Petersburg ausgeführte Analysen des derben undurchsichtigen grünlich-schwarzen Granats aus der Umgegend des Flusses Slüdianka in Transbaikalien, ferner ebendaselbst unter Iwanow's Leitung ausgeführte Analysen *C* des dunkelschwärzlichgrünen krystallisirten (∞O) Kalkeisengranats aus den Schischimsker Bergen im südlichen Ruſsland, *D* des glänzenden bräunlichgelben krystallisirten (∞O . 2O2) Granats von Achmatowsk im südlichen Ural, und *E* des Grossulars vom Flusse Slüdianka:

	Sp. Gew.	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	Summe
A	3,796	35,37	31,49	0,53	0,29	32,50	0,54	100,72
B	?	37,06	31,33	2,10	Spur	28,66	Spur	99,15
		37,17	31,18	0,36	0,24	29,04	0,88	98,87
C	3,798	35,21	34,11	Spur	Spur	30,96	Spur	100,28
D	?	37,22	24,81	6,04	Spur	31,07	0,49	99,63
E	3,427	40,99	10,94	14,90	—	32,94	0,98	100,75

Skapolith. (Strogonowit.)

Kokscharow (2) fand auch durch neuere Messungen bestätigt, was er schon früher (3) angegeben, daſs Herrmann's Strogonowit (von der Slüdianka, in der Umgegend des Baikal-See's) mit Skapolith identisch ist.

(1) Materialien zur Mineralogie Ruſslands III, 1 u. 79. — (2) Materialien zur Miner. Ruſslands III, 95. — (3) Daselbst II, 92.

Pusirewsky (1) fand in dem grünen Eläolith, der zusammen mit Cancrinit, Graphit, Zirkon und anderen Mineralien in der Graphitgrube Mariinskaja im Tunkinsker Gebirge in Transbaikalien vorkommt : Nephelin. (Eläolith.)

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Summe
44,94	30,29	0,72	1,15	0,15	21,80	1,48	100,53.

In dem hell-fleischfarbenen oder milchweifsen Feldspath aus dem Granit der Umgegend von Canton in China fand S. Haughton (2) : Orthoklas.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
64,48	19,12	0,56	0,45	Spur	12,52	3,24	0,16	100,53.

Einen in kleinen Krystallen (Prismen von etwa 118°) zusammen mit verschiedenen Zeolithen in den Kupfergruben am Oberen-See vorkommenden fleischrothen Feldspath fand J. D. Whitney (3) bestehend aus :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	KO	NaO	Summe
65,45	18,26	0,57	Spur	15,21	0,65	100,14.

Einen gleichfalls als auf nassem Wege krystallisirt zu betrachtenden Orthoklas aus einem Steinbruch in Porphyrconglomerat bei der Klitzschmühle zu Oberwiesa in der Nähe von Chemnitz in Sachsen untersuchte A. Knop (4). Das zum Theil Gänge im Conglomerat bildende, zum Theil Gerölle und Geschiebe überdrusende Mineral zeigt die Adular-Combination $\infty P . (\infty P \infty) . 0P$; es ergab, von anhängendem Eisenoxydhydrat mittelst Salzsäure befreit (das gepulverte Mineral zeigt so behandelt rein weifse Farbe) :

SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	FeO	MgO	Summe
66,83	17,61	13,99	?	?	Spur	98,43.

Rammelsberg (5) fand in dem glasigen Feldspath aus dem Trachyt vom Drachenfels im Siebengebirge :

(1) Kokscharow's Materialien zur Miner. Rufslands III, 78. — (2) Phil. Mag. [4] XVII, 268; Rép. chim. pure I, 456. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 16; J. pr. Chem. LXXIX, 504; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 240. — (4) Jahrb. Min. 1859, 596 ff. — (5) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 434.

Orthoklas.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO	NaO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
65,87	18,53	Spur	10,32	3,42	0,95	0,39	0,44	99,92,

und betrachtet ihn als eine isomorphe Mischung von 1 At. Natron-Orthoklas und 2 At. Kali-Orthoklas.

Potyka (1) untersuchte den grünen Feldspath von Bodenmais in Bayern. Derselbe kommt meistens derb, selten in deutlichen Krystallen vor. Die Krystalle haben die Form und Structur des Albits und des Oligoklases, zeigen auf der deutlichsten Spaltungsfläche die characteristische Streifung dieser Mineralien, sind lauchgrün bis graulichgrün, auf der Oberfläche schwärzlichgrün. Das sp. Gew. kleiner Stückchen wurde = 2,604 gefunden. Fein gepulvert wird das Mineral durch Salzsäure nicht zersetzt. Im Mittel von zwei Analysen, bei deren einer das Mineral mittelst kohlens. Natron-Kali, bei der anderen mittelst Fluorammonium aufgeschlossen wurde, ergab sich die Zusammensetzung :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
63,12	19,78	1,51	0,66	0,13	12,57	2,11	99,87.

Das Verhältniſs der Sauerstoffgehalte in RO, R_2O_3 und SiO_2 ist = 1 : 2,86 : 10,17; Potyka giebt dem Mineral die Formel KO, 3 SiO_2 + Al_2O_3, 2 SiO_2 und stellt es zwischen Orthoklas und Oligoklas.

Albit. F. A. Genth (2) analysirte (*A*) Albit aus Calveras-County in Californien, hier in undeutlichen Kryställchen mit goldführendem Schwefelkies und Gediegen-Gold vorkommend, und theilt auch (*B*) eine unter seiner Leitung von Pöpplein ausgeführte Analyse eines in beginnender Zersetzung begriffenen (vgl. bei Ripidolith) graulichweiſsen derben Albits von der Steele-Grube, Montgomery-County in Nord-Carolina, mit.

(1) Pogg. Ann. CVIII, 363; Chem. Centr. 1860, 185; Jahrb. Min. 1860, 351; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 523. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 249.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	Glühverl.	Summe
A	68,39	19,65	0,41	—	—	0,47	10,97	Spur	0,21	100,10
B	60,29	19,66	4,63	Spur	0,23	1,83	9,90	1,71	1,20	99,45

Eine regelmäſsige Verwachsung von Albit und Mikroklin hat Breithaupt (1) beschrieben. Mikroklin.

Scheerer (2) fand *a* für den Feldspath des norwegischen Zirkonsyenits und *b* für den Feldspath, welcher in Spreustein-Krystallen aus diesem Syenit eingewachsen vorkommt (sp. Gew. 2,583), dieselbe Zusammensetzung :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
a	66,03	19,17	0,31	0,20	6,96	6,83	0,21	99,71
b	65,68	19,53	0,52	0,22	6,93	7,11	0,11	100,10

Rammelsberg (3) fand für den weiſsen Feldspath, welcher zusammen mit Diallag (vgl. S. 780) hauptsächlich den grobkörnigen Gabbro von der Baste (Radauthal im Harz) ausmacht (sonst sind darin nur noch etwas körniges Titaneisen und einzelne braune Glimmerblättchen enthalten), das sp. Gew. 2,817 und die Zusammensetzung : Labrador.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverl.	Summe
51,00	29,51	11,29	0,28	3,14	2,09	2,48	99,79

Potyka (4) untersuchte den auch von Scott (5) analysirten Anorthit aus dem Gestein des Konchekowskoy Kamen im Ural. Derselbe bildet weiſse durchscheinende körnige Stücke, ergab in kleinen Stücken das sp. Gew. 2,731, gepulvert 2,7325, ist vor dem Löthrohr in Splittern fast unschmelzbar, wird durch Salzsäure nicht vollkommen ohne Bildung von Kieselgallerte zersetzt. Die Mittelresultate von Potyka's Analysen sind : Anorthit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
45,31	34,53	0,71	16,85	0,11	0,91	2,59	101,01

Zepharovich (6) hat in einer Abhandlung über die Krystallformen des Epidots die an diesem Mineral be- Epidot.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1858, 324 in Sill. Am. J. [2] XXVIII, 189. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 425. — (3) In der S. 780 angef. Abhandl. — (4) Pogg. Ann. CVIII, 110; im Ausz. Jahrb. Min. 1860, 229. — (5) Jahresber. f. 1858, 707. — (6) Wien. Acad. Ber. XXXIV, 480.

Epidot. kannten Flächen (er selbst fügte diesen noch $-P^{1}/_{5}$ und $-2P^{4}/_{3}$ hinzu, bezogen auf die von Mohs, Haidinger und Naumann angenommene Grundform) zusammengestellt, einzelne Combinationen beschrieben, und aus seinen Messungen das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale und Orthodiagonale = 1 : 2,055 : 0,628, den Winkel der beiden ersteren Axen = 89°37′ abgeleitet.

R. Hermann (1) hat gegen Scheerer's Bemerkungen (2) weitere Untersuchungen zum Nachweis, dafs die Epidote allerdings Eisenoxydul enthalten, veröffentlicht. Für die nachfolgenden Analysen wurde das Mineral mittelst kohlens. Natrons in einer Kohlensäureatmosphäre aufgeschlossen. Hermann fand in Pistazit *A* von Bourg d'Oisans, *B* von Achmatowsk, *C* von Sillböhle bei Helsingfors, *D* von Traversella :

	Sp. G.	HO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MnO	MgO	NaO	Summe
A :	3,42	2,08	38,00	20,87	15,06	1,90	21,93	Spur	—	—	99,84
B :	3,41	0,16*)	40,27	20,08	14,22	2,39	21,61	Spur	0,53	—	99,26
C :	3,45	1,23	39,67	18,55	14,31	3,25	20,53	Spur	1,62	0,52	99,68
D :	3,47	1,20	40,08	16,91	15,93	1,44	19,11	—	4,97	—	99,64

*) Glühverlust.

Wir müssen bezüglich der Erörterungen Hermann's, dafs die Mischung der Epidote nur durch die heteromere Formel $2RO, SiO_2 + X$ — wo in dem s. g. Grundmolecul $2RO, SiO_2$ eine isomorphe Vertretung von Basis RO durch eine gleichviel Sauerstoff enthaltende Menge Basis R_2O_3 statthabe, und X ein s. g. accessorisches Molecul bedeutet, das entweder ganz fehle oder (gewöhnlicher) aus HO oder aus R_2O_3 bestehend vorhanden sei — ausdrückbar sei, auf die Abhandlung verweisen; ebenso bezüglich dessen, dafs die Mischung der Vesuviane sich nur durch eine in demselben Sinne zu nehmende Formel $2RO, SiO_2 + nHO$ genau ausdrücken lasse.

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 295. — (2) Jahresber. f. 1858, 700.

T. S. Hunt (1) hat erörtert, dafs unter der Benennung Saussurit drei verschiedene, sich nur durch weifse oder blafs-grünlichweifse Farbe und derbes Gefüge ähnliche Mineralien zusammengefafst wurden, nämlich Labrador oder ein ähnlicher Feldspath, Granat und Epidot. Wie schon im Jahresber. f. 1858, S. 702 kurz angeführt wurde, ist nach Hunt's Untersuchung der ächte Saussurit aus dem Euphotid vom Monte Rosa ein Kalk-Thonerde-Epidot oder Zoïsit. Dieser Saussurit ist immer feinkörnig oder derb, von etwas muscheligem oder splitterigem Bruch, weifs in's Grünlich-, Bläulich- oder Gelblichweifse, wenig durchscheinend, von schwachem Wachsglanz, der Härte 7 und dem sp. Gew. 3,33 bis 3,38. Es ergab sich die Zusammensetzung *A* einer bläulich-weifsen Varietät von 3,365 sp. Gew., *B* die einer grünlich-weifsen Varietät von 3,385 sp. Gew., welche jedoch von eingemengtem Talk nicht zu befreien war : Saussurit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	Glühverl.	Summe
A :	43,59	27,72	2,61	19,71	2,98	3,08	0,35	100,04
B :	48,10	25,34	3,30	12,60	6,76	3,55	0,66	100,31

In dem schwarzen Glimmer, welcher zusammen mit grauem Quarz und dem S. 783 besprochenen Feldspath den Granit der Umgegend von Canton in China bildet, fand S. Haughton (2) : Glimmer.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
35,50	20,80	19,70	0,56	4,46	7,74	1,70	9,00	0,10	0,25	99,81

Haughton untersuchte ferner (3) den Glimmer im Granit aus Donegal-County u. a. in Irland. Hier kommt schwarzer Glimmer mit weifsem Margarodit verwachsen vor. Der schwarze Glimmer von Ballyelin bildet zollgrofse anscheinend hexagonale Tafeln, erscheint als optisch-einaxiger, ergab die Zusammensetzung *A*. Noch wurde

(1) Sill. Am. J. [2] XXVII, 336. — (2) Phil. Mag. [4] XVII, 259; Rép. chim. pure I, 456. — (3) Aus d. Quart. Journ. Geol. Soc. XV, 129 in Zeitschr. d. ges. Naturw. XIV, 224.

untersucht, mit den unter *B* angegebenen Resultaten, ähnlicher schwarzer Glimmer von dem zum Passe von Bathygihen führenden Poison-Glen.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	FeO	MnO	Glühverl.	Summe
A :	35,55	17,08	23,70	0,61	3,07	0,85	9,45	3,55	1,95	4,30	99,61
B :	36,20	15,95	27,19	0,50	5,00	0,16	8,65	0,64	1,50	3,90	99,69

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Pholerit.

F. A. Genth (1) beschrieb den Pholerit, welcher in den Kohlegruben in Schuylkill-County, Philadelphia, in gelblich-weifsen, nach dem Behandeln mit Salzsäure schneeweifsen und perlglänzenden Blättchen vorkommt, die nach der mikroscopischen Untersuchung dem monoklinometrischen Systeme anzugehören scheinen. Der Pholerit von Tamaqua bei Pottsville ergab, *A* wie er vorkommt mit kohlens. Natron aufgeschlossen, *B* nach vorgängiger Behandlung mit Salzsäure *a* mit kohlens. Natron, *b* mit Schwefelsäure aufgeschlossen :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
A :	46,93	37,90	0,18	0,93	?	?	13,98	99,92
B {*a* :	46,98	39,65	—	—	0,11	0,06	13,69	100,49
B {*b* :	46,81	39,56	—	—	0,11	0,06	13,91	100,45

der Formel $3 Al_2O_3, 4 SiO_3 + 6 HO$ entsprechend.

(Nakrit.)

A. Knop (2) beschrieb ein unter den Felsittuffen des erzgebirgischen Bassins vorkommendes, in sehr verschiedenen Graden der Reinheit und Färbung auftretendes Mineral von thon- bis bolusartiger Beschaffenheit, dessen reinste Varietät, bei Niederrabenstein bei Chemnitz eine Ablagerung des s. g. Thonsteins bildend, weifse Farbe mit einem Stich in's Isabellgelbe zeigt, bei 330 facher Vergröfserung als ein Aggregat krystallinischer Schuppen erscheint, mit Wasser zerrieben plastisch wird, und, nach dem Trocknen bei 100°, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt die unter *a* angegebene Zusammensetzung ergab; *b* ist die nach Abrechnung des unzersetzbaren Rückstandes (X) auf 100 berechnete Zusammensetzung des wasser-

(1) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 251. — (2) Jahrb. Min. 1859, 544 f.

haltigen Thonerde-Silicats, welche der Formel Al_2O_3, SiO_3 + 2HO entspricht :

	X	SiO_3	Al_2O_3*)	CaO	MgO	HO	Summe
a	7,91	36,02	42,03	0,15	Spur	13,52	99,63
b	—	39,34	45,90	—	—	14,76	100,00

*) mit wenig Eisenoxyd.

Kaolin. In einem in psammitischem Felsittuff am Zeisigwalde bei Chemnitz nesterartig vorkommenden, rein weifsen, unter dem Mikroscop in Form scharfer rhombischer Tafeln erscheinenden Kaolin fand A. Knop (1) :

49,91 SiO_3; 35,23 Al_2O_3; Spur v. KO; 14,86 HO (aus d. Diff.).

Hunterit. Hunterit nennt S. Haughton (2) ein fettglänzendes feldspathartig aussehendes Mineral, welches in einem grobkrystallinischen Granit in der Gegend von Nágpur in Central-Indien vorkommt; seine Untersuchung ergab :

Sp. G.	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
2,319	65,93	20,97	0,30	0,45	11,61	99,26

Haughton glaubt für dieses Mineral, mit Vernachlässigung der Basen RO, die Formel 5[Al_2O_3, 3SiO_3 + 3HO] + [HO, 3SiO_3] aufstellen zu dürfen, und erörtert noch seine Ansicht, es möge dasselbe in dem Granit ursprünglich gebildet, oder, wenn erst bei späterer Umwandlung des Gesteins entstanden, jedenfalls bei hoher Temperatur und unter hohem Druck gebildet worden sein. — Dana (3) betrachtet dieses Mineral als identisch mit Cimolit.

Saponit. Saponit (4) nennt J. Nicklès (5) ein bei den Quellen von Plombières, meistens in verwittertem Granit, sich findendes Mineral, welches sich wie Seife anfühlt, weifs und manchmal blau marmorirt ist, sich schneiden und

(1) Jahrb. Min. 1859, 578. — (2) Phil. Mag. [4] XVII, 18; J. pr. Chem. LXXVII, 88; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 155. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 133. — (4) Diese Bezeichnung war bekanntlich bisher einem wasserhaltigen Magnesia-Thonerde-Silicat beigelegt worden. — (5) Ann. ch. phys. [3] LVI, 46; Ann. min. [5] XV, 207; Compt. rend. XLVIII, 695; Instit. 1859, 109; J. pharm. [3] XXXVI, 14; Chem. Centr. 1859, 784.

zwischen den Fingern zerkleinern läfst, in kaltem Wasser sich zertheilt, vor dem Löthrohr Wasser verliert aber nicht schmilzt und sich in Phosphorsalz theilweise unter Zurücklassung von Kieselsäure löst. Die Analyse ergab:

HO	SiO_3	Al_2O_3	CaO, SO_3	KO, MgO, Fe, Cl u. Verlust
37,00	40,61	18,45	3,53	0,41

wonach Nicklès, nach Abrechnung des beigemengten schwefels. Kalks u. a., diesem Saponit die Formel Al_2O_3, $3SiO_3 + 12HO$ beilegt.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO.

Cerit.

Rammelsberg (1) fand im Cerit (die Zahlen sind stets die Mittel mehrerer Bestimmungen):

SiO_3	CeO	LaO u. DiO	CaO	FeO	HO	Summe
19,18	64,55	7,28	1,35	1,54	5,71	99,61

und giebt die Formel $2RO, SiO_3 + HO$. Bei der Behandlung des feingepulverten Minerals mit Salzsäure bleibt ein, doch eine sehr veränderliche Menge betragender, Theil (*A*) unzersetzt und der Kieselsäure aus dem zersetzten Theile (*B*) beigemengt, und zwar ist das Verhältnifs der Basen in diesen beiden Theilen ein verschiedenes, nämlich in dem von Rammelsberg untersuchten Falle:

	SiO_3	CeO	LaO u. DiO	CaO	FeO
A	19,64	71,20	6,33	1,47	1,36
B	19,77	63,16	13,94	0,71	2,42

so dafs es fast scheint, als wäre der Cerit ein Gemenge von Silicaten, die nicht mit gleicher Leichtigkeit von der Säure angegriffen werden.

Nickel-Gymnit.

W. J. Taylor (2) hat das Vorkommen von Nickel-Gymnit bei Webster, Jackson-County in Nord-Carolina, beschrieben; T. S. Hunt (3) machte Mittheilungen über das Vorkommen eines Minerals, welches eine unreine Varietät von Nickel-Gymnit zu sein scheint, unter den auf

(1) Pogg. Ann. CVII, 631; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 74; Jahrb. Min. 1860, 232. — (2) Aus d. Proc. Ac. N. Sci. Philad., Aug. 1858, in Sill. Am. J. [2] XXVIII, 139. — (3) Geolog. Survey of Canada; Report of Progress f. 1853-1856, 389.

der Michipicoten-Insel in dem Oberen-See sich findenden Nickelerzen, und über die Zusammensetzung desselben.

Röttisit nennt A. Breithaupt (1) ein Mineral, welches in Begleitung von Konarit (vgl. bei diesem) auf einem in Grünstein aufsetzenden Gange (das Hangende desselben ist Siederoplesit und daraus hervorgegangenes Brauneisenerz, das Liegende besteht aus mulmigem Eisenoxydhydrat, Quarz, Röttisit und wenig Konarit) der Grube Hans-Georg bei Röttis im sächsischen Voigtlande vorkommt. Es bildet dicke linsen- und keilförmige Massen bis zum Gewicht einiger Pfunde; es ist smaragdgrün, selten in Apfelgrün übergehend, meistens matt, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, kommt derb und eingesprengt, auch nierenförmig vor, ist etwas spröde und ziemlich leicht zersprengbar, hat muscheligen bis erdigen Bruch, dunkel-apfelgrünen Strich, die Härte 2 bis 3, das spec. Gew. 2,356 bis 2,370. In smaragdgrünen, an den Kanten durchscheinenden Stückchen fand A. Winkler: Röttisit.

NiO	CoO	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	PO_5	AsO_5	SO_3	HO
35,87	0,67	0,40	0,81	4,68	39,15	2,70	0,80	Spur	11,17

Breithaupt betrachtet den Röttisit als im Wesentlichen aus $3(NiO, SiO_3) + 4HO$ bestehend und als durch Zersetzung eines nickelhaltigen Kieses entstanden. Dana (2) betrachtet es als nicht erwiesen, dafs der Röttisit von dem Nickel-Gymnit verschieden sei.

Dauber (3) fand den Seitenkantenwinkel für P an Apophyllit-Krystallen von der Seisser-Alp = 121°7',5, von Andreasberg = 120°29', von Poonah = 119°43'. Apophyllit.

H. How (4) beschrieb drei als neu betrachtete Mineralien, welche er in einem halbfaustgrofsen nierenförmigen Cyanolith.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung 1859, 1 in Jahrb. Min. 1859, 184; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 230. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 140. — (3) Pogg. Ann. CVII, 280. — (4) Aus d. Edinburgh New Phil. Journ., new series, X, 84 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 242; Sill. Am. J. [2] XXIX, 368.

Cyanolith. Klumpen fand, der in dem Trapp an der Fundy-Bay, eine Meile östlich von Black-Rock, lag. Der Klumpen war mit einem grünen chloritartigen Ueberzuge bedeckt; unter diesem war eine dünne gelblich-weiſse wachsartige Schichte (*Cerinit*; vgl. S. 793), weiter nach innen befand sich eine Masse von ganz verschiedenem strahligem Aussehen und starkem Perlmutterglanz (*Centrallassit*), und um den Mittelpunkt selbst fand sich ein bläulich-graues undurchsichtiges Mineral in abgerundeten Massen. Letzteres Mineral nennt How *Cyanolith*. Dieser ist amorph, von Härte 4,5, spec. Gew. 2,495, flachmuscheligem bis ebenem Bruch, weiſsem Strich, mattem Glanz, in dünnen Stücken wenig durchscheinend. Er wird durch Salpetersäure nicht angegriffen; das Pulver gelatinirt mit Salzsäure weder vor noch nach dem Glühen, gab aber schleimige Kieselsäure. Im Kolben erhitzt wird das Mineral unter Ausgabe von Wasser weiſs. Es schmilzt vor dem Löthrohr nur an den dünnen Kanten, giebt mit Soda und Borax klare Perlen, mit Phosphorsalz ein durchsichtiges Glas. Zwei Analysen ergaben :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	HO	Summe
a	74,15	0,84	17,52	Spur	0,53	7,39	100,43
b	72,52	1,24	18,19	Spur	0,61	6,91	99,47

Das für die Analyse *b* verwendete Material war nicht ganz frei von Centrallassit; *a* ergiebt das Verhältniſs der Sauerstoffgehalte von CaO, SiO_3 und HO = 1 : 7,85 : 1,31 oder = 4 : 31,40 : 5,2, worauf hin How diesem Mineral die Formel $4\,CaO, 10\,SiO_3 + 5\,HO$ beilegt.

Centrallassit. Der den Cyanolith umgebende Centrallassit zeigt blätteriges Gefüge; die Blätter gehen von einem Mittelpunkt aus und sind stark perlmutterglänzend; in Folge einer Veränderung, die von dem Mittelpunkt aus vorschreitet, wird das Mineral undurchsichtig (daher der Name : κέντρον, Mittelpunkt; ἀλλάσσω, umwandeln). Der Centrallassit ist weiſs, zuweilen gelblich, durchsichtig in dünnen Blättchen, welche leicht brechen, sonst durchscheinend, spröde, von etwas harzartigem, auf Bruchflächen von stark

perlmutterartigem Glanz, der Härte 3,5, dem spec. Gew. 2,45 bis bis 2,46; er giebt im Kolben Wasser und wird dabei undurchsichtig und silberweifs; vor dem Löthrohr schmilzt er leicht unter beständigem Spritzen zu einer undurchsichtigen glasigen Perle; in Soda und Borax löst er sich leicht, in Phosphorsalz langsam zu einer klaren Perle; durch Salzsäure wird das gepulverte Mineral ohne zu gelatiniren leicht zersetzt. Das lufttrockene frischgepulverte Mineral ergab : Centrallassit.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	HO	Summe
a	59,05	1,00	27,86	0,20	?	11,40	—
b	58,67	1,28	27,97	0,13	0,59	11,43	100,07

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in CaO, SiO_3 und HO ist hiernach im Mittel = 1 : 3,91 : 1,27 = 4 : 15,64 : 5,08, wonach How die Formel : $4CaO, 5SiO_3 + 5HO$ aufstellte. Nach Bestimmungen des Wasser- und des Kieselsäuregehalts hat das undurchsichtig gewordene Mineral dieselbe Zusammensetzung wie das durchsichtige.

Der, wie S. 792 angegeben, den Cyanolith und den Centrallassit in dünner Schichte umgebende Cerinit ist undurchsichtig oder nur in dünnen Splittern wenig durchscheinend, amorph, etwas harzglänzend, weifsem oder gelblich-weifsem Wachs ähnlich (daher der Name), von Härte 3,5; vor dem Löthrohr schmilzt er leicht ohne aufzuschwellen; durch Salzsäure wird er nur unvollständig zersetzt. How fand die Zusammensetzung : Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 u. RO. Cerinit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	HO	Summe
a	58,13	12,21	1,01	9,49	1,83	0,37	15,96	99,00
b	57,02	13,11	1,27	10,15	1,91	?	15,42	98,88

How giebt die Formel : $3(CaO, SiO_3) + 2(Al_2O_3, 3SiO_3) + 12HO$.

In seinen Beiträgen zur Kenntnifs der Steinkohlenformation und des Rothliegenden im erzgebirgischen Bassin giebt A. Knop (1) auch die Untersuchung eines durch Pinitoid.

(1) Jahrb. Min. 1860, 558 ff., 582 ff.

Pinitoïd. heifse Schwefelsäure aufschliefsbaren, wasserhaltigen, in seiner Zusammensetzung pinit-artigen und deshalb als Pinitoïd benannten Minerals von pelitischem bis derbem Habitus. Es erscheint bei starker Vergröfserung krystallinisch-schuppig, zeigt lauch-, öl-, graulich-grüne bis grünlich-weifse Farben, welche durch Beimengung von Eisenoxydhydrat in Braun übergehen, das spec. Gew. 2,788; die Härte der dichteren Varietäten ist = 2,5. Es kommt theils in Form von Gallen im psammitischen Felsittuff des Zeisigwaldes bei Chemnitz vor oder dieses Gestein durchdringend und ihm eine grau-grüne Farbe ertheilend, theils in Pseudomorphosen nach Feldspathkrystallen von der Form $\infty P . (\infty P \infty) . 0P . (2P\infty)$, welche in zersetzten Porphyren oder Geröllen derselben in Conglomeraten eingesprengt sind. Es ergaben (das Mineral war bei 100° getrocknet) die Analysen *a* von Gallen aus dem Felsittuff des Zeisigwaldes bei Chemnitz (nach Abzug von etwas bei der Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure unzersetzt gebliebener Substanz), *b* von Pseudomorphosen nach Feldspath von der Klitzschmühle bei Oberwiesa (nach Abrechnung von 33,75 pC. durch concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzbaren, aus Feldspath und Glimmer bestehenden Antheils auf 100 berechnet), endlich solcher Pseudomorphosen nach Absondern des Feldspath-Sandes durch Schlämmen beim Aufschliefsen *c* mit kohlens. Natron, *d* mit concentrirter Schwefelsäure (nach Abrechnung von 10,92 pC. doch noch in der Probe enthaltenen unzersetzbaren Antheils auf 100 berechnet):

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	KO	NaO	MgO	MnO	HO	Snmme
a :	47,77	32,65*)	8,94	5,86	1,50	0,49	Spur	4,19	101,40
b :	51,00	28,66	3,04	9,83	?	0,70	—	6,77	100,00
c :	54,65	28,77	4,32	4,92**)		1,12	—	6,22	100,00
d :	49,32	29,49	5,68	5,14	3,24	0,15	—	6,98	100,00

*) Nach Knop's Vermuthung trifft der bei der Analyse gefundene Ueberschufs die Thonerde, und ist der Gehalt an letzterer richtiger = 31,25 (aus der Differenz) anzunehmen. — **) aus der Differenz.

Melanhydrit nennt Krantz (1) eine neue Mineralspecies, welche in zu Wacke zersetztem Basalt im Schmelzerthal bei Honnef am Rhein vorkommt. Dieses Mineral ist amorph, in unregelmäſsigen knolligen Parthien in die Wacke eingelagert, von muscheligem Bruch, undurchsichtig, von sammtschwarzer, zuweilen bräunlichschwarzer Farbe, schwärzlichbraunem Strich, in kleinen Stückchen an der Zunge hängend, in Wasser nicht auseinander fallend, von spec. Gew. 1,820. Es ergab bei Rammelsberg's Analyse : Melanhydrit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	HO	Summe
41,63	18,72	2,36	7,83	2,51	5,23	1,67	20,71	100,66,

wonach die Formel $3\,RO, 2\,SiO_3 + 2\,(R_2O_3, SiO_3) + 12\,HO$ gegeben wird und das neue Mineral in die Nähe des Palagonits zu stehen käme.

Die Mischung des Analcims ergab bei Scheerer's Analyse (2) das Innere eines Minerals aus der Gegend von Brevig in Norwegen, welches einen von Natrolith incrustirten und äuſserlich durchdrungenen, undeutlich säulenförmigen, hexaëdrische Spaltbarkeit zeigenden Krystall bildete; Scheerer fand in dem inneren Theile : Analcim.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
55,31	22,88	0,14	0,35	0,27	12,96	Spur	8,18	100,09

A. Knop (3) fand auch (4) das optische Verhalten des Faujasits dafür sprechend, daſs derselbe dem regulären System angehöre. Die bis dahin für quadratische Pyramiden oder Regulär-Octaëder gehaltenen Krystalle dieses Minerals sind nach ihm octaëderähnliche Ikositetraëder $^6/_5O^6/_5$ (mit der Neigung in den längeren Kanten $= 114^0 44'$), für sich (selten an Krystallen vom Kaiserstuhl) oder (gewöhnlich) in Combination mit O auftretend. Faujasit.

(1) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande u. Westphalens, XVI. Jahrgang, 154. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 428. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXI, 375; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 884; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 72. — (4) Vgl. Descloizeaux im Jahresber. f. 1858, 713.

Natrolith. In dem krystallisirten farblosen Natrolith von Brevig fand Sieveking unter Scheerer's Leitung (1) :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	HO	Summe
47,16	26,13	0,58	0,53	15,60	9,47	99,42

Gmelinit. Damour (2) untersuchte Gmelinit von Cypern, welcher sich auf dieser Insel begleitet von Analcim, Mesotyp, Heulandit und Kalkspath in sehr zersetzter augitischer Felsart bei der Forni-Quelle zwischen Athienau und Larnaca sowie in der Nähe von Pyrgo findet. Krystalle vom spec. Gew. 2,07 ergaben :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
46,37	19,55	5,26	5,51	0,78	22,00	99,47

Brewsterit. J. W. Mallet (3) untersuchte die Krystallform und die Zusammensetzung des Brewsterits von Strontian in Argyleshire in Schottland, und fand das Mineral in beiderlei Beziehung dem Heulandit nahe stehend. Es wurde gefunden, im Mittel mehrerer Bestimmungen :

Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	SrO	CaO	HO	Summe
2,453	54,42	15,25	Spur	6,80	8,99	1,19	13,22	99,87,

wonach Mallet die Formel (BaO, SrO, CaO), $SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3 + 5\,HO$ giebt.

Uranophan. Uranophan nennt Websky (4) ein in den Bauen der Kupferbergwerke zu Kupferberg in Schlesien vorkommendes Uranmineral. Dieses bildet meistens derbe anscheinend amorphe Massen, die jedoch an den lockereren Stellen unter dem Mikroscop krystallinisch erscheinen, und manchmal zeigen sich auch in kleinen Drusen garbenförmig-gruppirte Krystalle, sehr kleine rhombische Prismen

(1) Pogg. Ann. CVIII, 433. — (2) Aus d. Bull. géol. [2] XVI, 675 in Jahrb. Min. 1860, 78. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 48; Phil. Mag. [4] XVIII, 218; das Chemische auch J. pr. Chem. LXXIX, 503; Chem. Centr. 1859, 734. Wie Mallet gelegentlich dieser Analyse angiebt, löst sich 1 Th. Fluorsiliciumbaryum in 428 Th. gesättigter Chlorammoniumlösung und in 589 Th. der Mischung aus 1 Vol. solcher Lösung mit 2 Vol. Wasser. — (4) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch., XI. Jahrg., 384.

Uranophan.

von etwa 34 und 146°, deren schärfere Kanten abgestumpft sind (diesen Abstumpfungsflächen parallel ist Spaltbarkeit vorhanden) und an deren Enden ein brachydiagonales Doma von etwas weniger als 90° an der Hauptaxe auftritt. Einzelne Krystalle des Uranophans sind blafs-honiggelb, derbe Massen zeisiggrün bis schwarzgrün; die Härte der letzteren Massen ist unter 3, der Strich blafsgelb, das spec. Gew. 2,6 bis 2,7. Das Mineral giebt beim Erwärmen Wasser aus, schmilzt vor dem Löthrohr sehr schwer an den Kanten zu schwarzem Glas, zeigt in den Glasflüssen die Reactionen der Kieselsäure und des Urans, wird durch sehr verdünnte Schwefelsäure und minder verdünnte Salzsäure schon in der Kälte unter Lösung von Thonerde und Uranoxyd zersetzt, während in der Wärme sogleich flockige Kieselsäure abgeschieden wird. Die von Gründmann ausgeführten Analysen *a* von reinerem, *b* von mit Uranpecherz gemengtem Mineral ergaben :

	HO	SiO_3	Al_2O_3	U_2O_3	CaO	MgO	KO	PO_5	Bi	Sb	Te	Fe	Pb	Cu*)	Ag	S	Summe
a :	14,11	15,81	5,65	49,84	4,69	1,35	1,71	0,12	1,73	1,46	0,43	0,57	0,29	0,21	0,11	1,66	99,74
b :	12,19	11,19	2,80	54,23†)	3,58	1,19	0,80	0,05	1,77	1,86	0,22	0,89	0,38	5,24	?	3,96	100,34

†) inclus. U_3O_4. – *) inclus. CuO.

Aus Analyse *a* ergebe sich nach Abzug von 0,81 pC. Chalkolith, 0,13 Silberglanz, 0,23 Kupferindig, 0,33 Bleiglanz, 1,21 Schwefelkies, 1,19 Tellurwismuth, 1,29 Wismuthglanz und 0,02 überschüssigem Schwefel als die Zusammensetzung des reinen Uranophans

HO	SiO_3	Al_2O_3	U_2O_3	CaO	MgO	KO
13,99	15,81	5,61	49,33	4,69	1,35	1,71,

woraus die Formel $3(2RO, SiO_3) + 5(2R_2O_3, SiO_3) + 36HO$ abgeleitet wird.

Uransilicate.

R. Hermann (1) hat eine Abhandlung über die Zusammensetzung der zur Gruppe der Uransilicate gehörenden Mineralien veröffentlicht. Er zählt hierher einzelne Mineralien, die bis dahin nicht als Kieselsäure wesentlich

(1) Aus d. Bulletin de la soc. impér. des naturalistes de Moscou, 1859, Nr. I in J. pr. Chem. LXXVI, 320.

enthaltend betrachtet wurden und für die auch ein wesentlicher Gehalt derselben noch unwahrscheinlich ist. Wir lassen hier die von ihm analysirten und besprochenen Mineralien zusammenstehen.

(Uranochalcit.) Uranochalcit nennt Hermann ein als „Tellururan von Joachimsthal" erhaltenes Mineral, welches eine nierenförmige amorphe Masse von metallischem Ansehen bildete. Sein Bruch ist dicht, eben und flachmuschelig; es hat schwachen Metallglanz, ist spröde, undurchsichtig; die Farbe ist zwischen stahlgrau und tombakbraun, der Strich schwarz, die Härte = 4, das spec. Gew. = 5,04. Es giebt beim Erhitzen im Kolben erst Wasser aus, dann einen Anflug von Realgar und zuletzt metallisches Arsen, unter Zurücklassung einer schwarzen, viel Wismuth und aufserdem Uran, Kupfer und Eisen enthaltenden Schlacke. In heifser Salpetersäure löst es sich leicht unter Abscheidung von Schwefel, und beim Abdampfen der Lösung scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus. Die Analyse ergab :

S	As	Cu	Ni	Fe	SiO_3	BiO_3	U_2O_3	Fe_2O_3	FeO	HO	Ag
5,79	7,23	10,21	0,97	2,31	4,40	36,06	14,41	11,95	3,27	2,40	Spur

(Pittinit.) Als mit Breithaupt's Pittinit (Pittinerz) identisch betrachtet Hermann ein als „Eliasit von Joachimsthal" erhaltenes amorphes undurchsichtiges Mineral mit unebenem und kleinmuscheligem Bruch, lebhaftem Harzglanz, pechschwarzer Farbe, braunem, ins Grünliche neigendem Strich, Härte = 4 und spec. Gew. = 5,16, welches im Kolben erhitzt viel Wasser mit Spuren von Flufssäure und Ammoniak ausgiebt, mit Soda auf Kohle geschmolzen Körnchen von bleihaltigem Wismuth ausscheidet, durch Salpetersäure leicht gelöst wird, welche Lösung beim Eindampfen unter Ausscheidung von Kieselsäure gelatinirt. Er fand darin :

SiO_3	U_2O_3	Fe_2O_3	BiO_3	PbO	CaO	MgO	HO	PO_5, CO_2, Fl, NH_3	X*)	Summe
5,00	68,45	4,54	2,67	2,51	2,26	0,55	10,06	Spuren	3,20	99,24

*) Ungelöstes.

(Uranpecherz.) In Uranpecherz von Joachimsthal (einem undurchsichtigen amorphen traubigen Ueberzug von pechschwarzer

Farbe und starkem Harzglanze, schwarzem Strich, Härte = 5 und spec. Gew. = 6,97) fand er :

As	PbS	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	BiO_3	U_2O_3	UO	PbO	MnO	CaO	MgO	HO	Summe
Spur	2,84	2,45	0,33	1,88	1,23	52,37	28,84	0,74	0,14	5,78	0,41	2,59	99,60

Das auf Strömsheien bei Vale in Norwegen vorkommende krystallinische Uranpecherz, welches Scheerer beschrieben und als mit eingemengtem niob-pelops. Uran-Manganoxydul verunreinigt erkannt hatte, betrachtet Hermann auch als ein reines Mineral und bezeichnet es als Uranoniobit. Er bespricht aufserdem noch den Eliasit, das Gummierz und den Koracit und giebt, für die von ihm nicht analysirten Mineralien die Analysen Anderer interpretirend, seinen Ansichten über Heteromerie folgend und unter Annahme der Formel SiO_2 für die Kieselsäure, den Uransilicaten im Allgemeinen (mit Ausnahme des Koracits) die Formel $4RO, SiO_2 + 4[4R_2O_3, SiO_2] + mHO + nX$, wo X ein s. g. accessorisches Molecul von irgend welcher Zusammensetzung bedeutet, das auch ganz fehlen kann, und den einzelnen Mineralien die Formeln :

(Uranoniobit.) (Eliasit.) (Gummierz.) (Koracit.)

Pittinit	$4RO, SiO_2 + 4[4R_2O_3, SiO_2] + 32HO$
Uranochalcit	$5(4RO, SiO_2 + 4[4R_2O_3, SiO_2] + 10HO) + R(As, S)$
Uranpecherz	$(4RO, SiO_2 + 4[4R_2O_3, SiO_2] + 22HO) + 9(4RO, U_2O_3)$
Eliasit	$(4RO, SiO_2 + 4[4R_2O_3, SiO_2] + 36HO) + 4(CaO, CO_2)$
Phosphor-Gummierz	$(4RO, SiO_2 + 4[4R_2O_3, SiO_2] + 52HO) + 3CaO, PO_5$
Vanadin-Gummierz	$(4RO, SiO_2 + 4[4R_2O_3, SiO_2] + 52HO) + 3CaO, (PO_5, VO_3)$
Koracit	$(4RO, SiO_2 + 2[4R_2O_3, SiO_2] + 9HO) + 6(CaO, CO_2)$.

A. Streng (1) erkannte das in dem Ilfelder Melaphyr vorkommende, in kleinen Säulchen krystallisirende Mineral, dessen Beschreibung im vorhergehenden Jahresbericht, S. 775 gegeben wurde, als thonerdehaltigen Schillerspath. Eine etwas gröfsere Menge desselben, als früher zu Gebote gestanden hatte, ergab das spec. Gew. = 2,5 und die Zusammensetzung :

Silicate mit Hydraten. Schillerspath.

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 78.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CuO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
39,44	8,61	5,90	0,28	0,21	3,62	27,33	0,47	0,69	12,45	99,00

Chrysotil. Serpentin.

C. W. Hultmark (1) fand für den Chrysotil (*A*) von Sala in Schweden und für den Serpentin (*B*), in welchem derselbe vorkommt, gleiche Zusammensetzung :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	MnO	HO	CO_2	Summe
A	41,03	1,43	1,25	42,31	Spur	13,72	Spur	99,74
B	41,02	1,84	1,81	42,21	Spur	12,91	0,48	100,27

Chlorit. (Lepidochlor.)

Ein von Shepard als Lepidochlor benanntes Mineral von den Pisgah-Kupfergruben in Tennessee scheint nach G. J. Brush (2) ein Gemenge von Chlorit und Glimmer zu sein.

Ripidolith.

F. A. Genth (3) untersuchte Ripidolith von der Steele-Grube, Montgomery-County in Nordcarolina, welcher ihm ein Zersetzungsproduct des hier vorkommenden derben Albits (vgl. S. 784) zu sein scheint, da der Ripidolith, wo sich Sprünge in dem Albit zeigen, diese auskleidet. Die Zusammensetzung ergab sich :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	HO
24,90	21,77	4,60	24,21	1,15	12,78	10,59

Pennin.

Kenngott (4) beschrieb Penninkrystalle von Rympfischwäng am Findelengletscher bei Zermatt im Kanton Wallis. V. Merz (5) fand in solchem Pennin

SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	HO	Summe
33,26	35,18	7,20	11,69	12,18	99,51

Silicate mit Carbonaten, Boraten u. Titanaten. Cancrinit.

Pusirewsky (6) analysirte *A* hell-rosenrothen Cancrinit aus dem Ilmengebirge, *B* gelben Cancrinit aus der Graphitgrube Mariinskaja im Tunkinsker Gebirge :

	Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	NaO	CaO	CO_2	HO	SO_3	Summe
A	2,489	35,71	29,58	—	18,78	5,56	5,56	3,76	0,32	99,27
		36,21	29,56	0,19	18,27	5,81	5,54	3,64	—	99,22
B	2,454	37,72	27,75	—	21,60	3,11	5,61	4,07	—	99,86

(1) Aus d. Oefvers. af Akad. Förhandl. 1859, 282 in J. pr. Chem. LXXIX, 378. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 130. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 250. — (4) Aus d. Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. in Zürich IV, 193 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 72; Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forschungen f. 1858, 62. — (5) Am letztgenannten Orte. — (6) Kokscharow's Materialien zur Mineral. Rufslands III, 76.

Er giebt hiernach für dieses Mineral die Formel: $2[2NaO, SiO_3 + 2(Al_2O_3, SiO_3) + (NaO, CaO), CO_2] + 3HO$, welche sich von der durch Whitney (1) gegebenen durch einen etwas gröfseren Wassergehalt unterscheidet. In dem dichten Cancrinit aus dem Ilmengebirge fand Chrapowitzky 4,59 pC. CO_2 und 3,66 HO.

Jenzsch (2) betrachtet nach seinen Beobachtungen an Turmalinkrystallen diese als optisch zweiaxig; die (anscheinend bei verschiedenen Turmalinvarietäten verschiedenen) spitzen Winkel der optischen Axen seien ziemlich klein, und die optische Mittellinie falle mit der Axe der Turmalinsäule zusammen. Er wirft, an die früheren Angaben Breithaupt's über das ungleichartige Auftreten der verschiedenen Flächen desselben Rhomboëders am Turmalin erinnernd, die Frage auf, ob die Krystallform dieses Minerals nicht eigentlich monoklinometrisch oder triklinometrisch sei. Turmalin.

J. D. Whitney (3) beschrieb ein eigenthümliches Vorkommen von Datolith in der Minnesotagrube am Oberen See. Dieses Mineral findet sich hier in rundlichen Massen, derb und mit muscheligem Bruch, rein weifs, undurchsichtig, dem dichtkörnigsten Marmor ähnlich. Es ergab die Härte = 4,5, das spec. Gew. = 2,983 und bei der durch C. F. Chandler ausgeführten Analyse: Datolith.

SiO_3	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	CaO	BO_3*)	HO
37,41	0,35	35,11	21,40	5,73

*) aus dem Verlust.

Ueber das Vorkommen des Axinits im Taunus hat F. Scharff (4) Mittheilung gemacht. Axinit.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1203. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 645; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 400. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 13; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 239. — (4) Aus d. Notizbl. d. Ver. f. Erdkunde in Darmstadt 1859, 6 in Jahrb. Min. 1859, 289; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 229.

Yttertitanit (Keilhauit).

Rammelsberg (1) analysirte *A* derben, *B* krystallisirten Yttrotitanit von Buö bei Arendal (die Krystalle waren äufserlich viel weicher als im Innern). Das Mineral färbt sich vor dem Löthrohr hell, stellenweise weifslich, und schmilzt in starkem Feuer zu einer schwarzen glänzenden Perle; es wird durch Salzsäure nur schwierig zersetzt, und die gelbe Lösung enthält kein Eisenoxydul sondern nur Oxyd.

	Sp. Gew.	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	YO	MnO	MgO	KO	X*)	Summe
		28,36		6,76		20,00	8,90		0,87			
A	3,716	28,29		5,53								
		29,48	26,67	6,75	5,45	20,29	8,16	Spur	0,94	0,60	0,54	98,88
B	3,773	28,50	27,04	5,90	6,24	17,15	12,08	Spur	Spur	—	3,59	100,50

*) Glühverlust.

Der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure und der Titansäure zusammengenommen ist nach diesen Analysen, wie nach den früheren dieses Minerals (2), doppelt so grofs wie der aller Basen zusammengenommen; Rammelsberg giebt, für Kieselsäure die Formel SiO_2 annehmend, den Ausdruck : $5[(CaO, YO), SiO_2] + (Al_2O_3, Fe_2O_3), 3\,TiO_2$ (3).

Tantalate; Niobate; Wolframiate; Chromate; Molybdate; Vanadate. Tantalit.

A. E. Nordenskiöld (4) fand in Tantalit von Björtboda in Finnland :
83,79 TaO_2; 1,78 SnO_2; 13,42 FeO; 1,63 MnO (Summe = 100,62).

Fergusonit.

R. Weber fand, nach einer Mittheilung von H. Rose an Potyka (5), in Fergusonit aus Grönland :

Nb_2O_3	SnO_2	ZrO	YO	CeO	Fe_2O_3	U_2O_3	Summe
48,84	0,35	6,93	38,61	3,05	1,48	0,35	99,61,

wonach der Fergusonit allerdings von dem Tyrit verschieden zu sein scheint (6).

(1) Pogg. Ann. CVI, 296; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 376 und theilweise Jahrb. Min. 1860, 78. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 960. — (3) Vgl. Dana's Bemerkungen in Sill. Am. J. [2] XXVIII, 138. — (4) Pogg. Ann. CVII, 374; J. pr. Chem. LXXVIII, 382; Chem. Centr. 1859, 812; Jahrb. Min. 1860, 80. — (5) Pogg. Ann. CVII, 590; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 21; Chem. Centr. 1859, 766; Jahrb. Min. 1859, 732; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 485; Phil. Mag. [4] XIX, 78. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1855, 962 f.; f. 1857, 683; f. 1858, 719.

Potyka selbst untersuchte ein als Tyrit aus Norwegen erhaltenes Mineral, welches sich in kleinen bis einige Linien grofsen unregelmäfsig begrenzten Individuen in rothen Feldspath eingewachsen findet, nicht spaltbar ist, unebenen Bruch, schwarze Farbe, röthlichbraunen Strich hat, unvollkommen metallglänzend, in dünnen Splittern an den Kanten röthlichbraun durchscheinend ist, die Härte = 5 und das sp. Gew. = 5,124 ergab, mit heifsem Wasser übergossen knistert, vor dem Löthrohr mit Borax eine klare in der Wärme röthlichgelbe, erkaltet gelbliche Perle giebt, in Phosphorsalz leicht und vollkommen zu einer klaren in der Wärme grünlichgelben, beim Erkalten grünlichen Perle löslich ist. Potyka fand darin : Neues Niobat ?

Nb_2O_3	ZrO	WO_3	SnO_2	PbO	CuO	YO	CeO	FeO	UO	CaO	MgO	KO	HO	Summe
43,49	0,80	1,35	0,09	0,41	0,35	31,90	3,68	1,12	4,12	1,95	Spur	7,23	3,71	100,20

Potyka erörtert die Verschiedenheiten dieses Minerals von dem Fergusonit und von dem Tyrit. G. J. Brush (1) erinnert, dafs dieses Mineral in seinen physikalischen Eigenschaften und dem Verhalten vor dem Löthrohr dem Bragit von Forbes (2) nahe steht.

Nach Messungen an Scheelit-Krystallen von Zinnwald und von Neudorf bestimmte Dauber (3) den Seitenkantenwinkel von P = 130°33'. Scheelit.

F. A. Genth (4) untersuchte Scheelit aus der Bangle-Grube, Cabarras-County in Nord-Carolina, der hier in blafs-gelblichbraunen körnigen Massen, welche deutliche Spaltbarkeit in der Richtung der Pyramidenflächen zeigen, vorkommt; derselbe ergab die Zusammensetzung :

SnO_2	WO_3	CuO	Fe_2O_3	CaO	Summe
0,13	79,52	0,08	0,18	19,31	99,22

Genth beschrieb ferner Scheelitkrystalle von der Flowe-Grube, Meklenburgh-County in Nord-Carolina, und daselbst vorkommende glasglänzende gelblich- oder grau-

(1) Sill. Am. J. [2] XXIX, 382. — (2) Jahresber. f. 1855, 962. — (3) Pogg. Ann. CVII, 272. — (4) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 252.

lichweiſse, einen Kern von Wolfram einschlieſsende, keine Spaltbarkeit zeigende rhombische Krystalle ($\infty P . \infty \bar{P} \infty . \frac{1}{4} \bar{P} \infty . P . \breve{P} \infty$), welche aus wolframs. Kalk bestehen; er ist geneigt, hier nicht Pseudomorphosen von Scheelit nach Wolfram, sondern Dimorphismus des wolframs. Kalks anzunehmen.

Wolfram. Den Wolfram, welcher den Kern solcher Krystalle bildet (der Krystall zeigte die Flächen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \frac{1}{2} \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$; sp. Gew. = 7,496) fand Genth bestehend aus:

WO_3	FeO	MnO	CaO	SnO_2	Summe
75,79	19,80	5,35	0,32	Spur	101,26

entsprechend der Formel $4(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$.

Rothbleierz. H. Dauber (1) fand als das Resultat zahlreicher genauer Messungen an dem Rothbleierz das Verhältniſs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,96388 : 0,91751 und den Winkel der beiden letzteren Axen = 77°23′.

Bleigelb. (Gelbbleierz.) Dauber (2) fand bei zahlreichen Messungen an Bleigelb-Krystallen von verschiedenen Fundorten den Seitenkantenwinkel an P zwischen 131°42′ und 131°57′ schwankend, und beschrieb auch neue Formen dieses Minerals.

Molybdäns. Eisenoxyd. F. A. Genth (3) hält nach seiner Untersuchung des von Owen (4) als molybdäns. Eisenoxyd betrachteten Minerals von Nevada-City in Californien, namentlich mit Rücksicht auf die wechselnde Zusammensetzung (er selbst fand darin 24 pC. Eisenoxyd; Owen hatte 35 pC. gefunden), es für wahrscheinlich, daſs dasselbe nur ein Gemenge von Molybdänocker und Brauneisenstein sei.

Vanadinbleierz. H. Struve (5) untersuchte Vanadinbleierz von Beresowsk, welches durch Umwandlung von Pyromorphit entstanden ist (die Krystalle bestanden äuſserlich aus braunem

(1) Pogg. Ann. CVI, 150. — (2) Pogg. Ann. CVII, 267. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 248. — (4) Jahresber. f. 1852, 887. — (5) Aus d. Verhandl. d. Mineral. Gesellsch. zu St.-Petersburg 1857 in Kokscharow's Materialien zur Mineral. Ruſslands III, 44.

Vanadinbleierz, vom sp. Gew. 6,863, und schlossen noch einen Kern von grünem Pyromorphit ein). Struve berechnet aus seinen Analysen, nach Abzug einer geringen Menge Bergart, die Zusammensetzung dieses Vanadinbleierzes :

PbCl	PbO	VO_3	PO_5	Fe_2O_3 u. Cr_2O_3
9,60	71,13	15,92	2,92	0,43

Bezüglich der Form, in welcher das Vanadium im Vanadinbleierz enthalten ist, spricht sich Struve gegen Kenngott's (1) Ansicht aus, dafs in diesem Mineral eine höhere Oxydationsstufe als VO_3, nämlich VO_5, wo V doch noch wie bisher angenommen = 68,6, enthalten sei; er glaubt vielmehr, dafs die bisher als VO_3 betrachtete Vanadinsäure selbst VO_5 und das Atomgewicht des Vanadiums anders anzunehmen sei.

H. Struve (2) fand für Pyromorphit *A* von Beresowsk, *B* von nicht näher bekanntem Fundort im Altai (Gouvernement Tomsk) : Phosphate; Arseniate; Antimoniate. Pyromorphit.

	Sp. Gew.	PbCl	PbO	PO_5	AsO_5	VO_3	Fe_2O_3 u. Cr_2O_3	Summe
A	6,715	9,94	73,36	15,82	—	Spur	0,59	99,71
B	5,537	10,13	73,40	12,90	2,61	—	—	99,04

Kokscharow (3) beschrieb Apatitkrystalle vom Magnetberge Blagodat im Ural, G. vom Rath (4) Apatitkrystalle aus dem Pfitschthale in Tyrol (5). Apatit.

Ueber ein mächtiges Vorkommen von Apatit in Spanien (die Localität ist nicht genauer angegeben) hat Ramon de Luna (6) Mittheilungen gemacht.

H. Reinsch (7) fand im Phosphorit von Amberg aufser Chlor, Fluor und Jod (8) auch Brom. Phosphorit.

Ueber das Vorkommen von Lazulith am Graves' Berg, Lincoln-County in Georgien, machte C. U. Shepard (9) Lazulith.

(1) Jahresber. f. 1856, 873. — (2) Aus d. Verhandl. d. Mineral. Gesellsch. zu St.-Petersburg 1857 in Kokscharow's Materialien zur Miner. Rufslands III, 42. — (3) Materialien zur Miner. Rufslands III, 86. — (4) Pogg. Ann. CVIII, 353. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1858, 722. — (6) Compt. rend. XLVIII, 802. — (7) N. Jahrb. Pharm. XI, 267. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1858, 721. — (9) Sill. Am. J. [2] XXVII, 36; das das Vorkommen Betreffende im Ausz. Jahrb. Min. 1859, 302.

Mittheilung und beschrieb die hier sich findenden Krystallformen dieses Minerals.

Vivianit. Eine Abhandlung von A. Gages (1) über die Zusammensetzung und Bildung des Vivianits enthält keine neuen chemischen Untersuchungen.

Konarit. Das den Röttisit (vgl. S. 791) begleitende, von Breithaupt (2) als Konarit (*κόναρος*, ein immer grünendes Gewächs; der Name soll an Immergrün erinnern, mit dessen Farbe die des Minerals Aehnlichkeit hat) bezeichnete Mineral findet sich derb und in vom Röttisit eingeschlossenen Krystallen (diese zeigen zwei gröfsere parallele Flächen, in deren Richtung vollkommene Spaltbarkeit vorhanden ist, und andere nicht genau bestimmbare; ein etwas deutliches Kryställchen hatte Aehnlichkeit mit der bekanntesten Form des Vivianits); es zeigt auf den Spaltungsflächen Perlmutterglanz, übrigens Glasglanz, ist pistazien- und zeisiggrün, auch bis fast olivengrün, in dünnen Lamellen bis durchsichtig, zeigt unebenen Bruch, ist spröde und sehr leicht zersprengbar, hat die Härte 3 bis 4 und das spec. Gew. 2,459 bis 2,490, und soll nach vorläufigen Untersuchungen wesentlich aus wasserhaltigem phosphors. Nickeloxydul bestehen.

Libethenit. Für Libethenit aus der Grube Mercedes, etwa 20 (engl.) Meilen östlich von Coquimbo in Chili, fand F. Field (3) die unter *A* angegebene, der Formel $4 CuO, PO_5 + HO$ entsprechende, für den in dieser Grube noch reichlicher (in sternförmig gruppirten und faserigen Massen

Tagilit. auf Brauneisenerz) vorkommenden Tagilit die unter *B* angegebene, der Formel $4 CuO, PO_5 + 3 HO$ entsprechende Zusammensetzung. In derselben Grube kommt auch Apatit in grofsen Krystallen vor; der näher an der

(1) Phil. Mag. [4] XVIII, 182. — (2) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1859, 1 in Jahrb. Min. 1859, 185; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 230. — (3) Chem. Gaz. 1859, 228; J. pr. Chem. LXXIX, 101.

Oberfläche sich findende ist durch Kupfergehalt grün gefärbt und enthält 1 bis 2 pC. Wasser. Ein Mineral aus einer Grube nahe bei Coquimbo, von türkisblauer, in Grün neigender Farbe ergab die unter *C* aufgeführte Zusammensetzung, und Field glaubt für es die Formel 2(6 CuO, PO_5, 3 HO) + 10(3 CaO, PO_5) + CaCl annehmen zu dürfen :

	CuO	CaO	PO_5	HO	CaCl	Summe
A	66,42	—	29,31	3,74	—	99,47
B	61,70	—	27,42	10,25	—	99,37
C	20,93	36,64	37,69	2,32	2,33	99,91

F. Oesten (1) fand in ausgesuchten hell-graugrünen Stückchen des Triphyllins von Bodenmais (das spec. Gew. wurde = 3,545 u. 3,561 gefunden) : Triphyllin.

PO_5	FeO	MnO	CaO	MgO	LiO	KO	NaO	SiO_3	Summe
44,189	38,215	5,630	0,758	2,390	7,687	0,040	0,738	0,400	100,047

wonach sich die Sauerstoffgehalte von RO und PO_5 = 3,09 : 5 verhalten, der schon von Fuchs aufgestellten einfachen Formel 3 RO, PO_5 entsprechend. Wittstein (2) hat an seine von Oesten übersehene, zu demselben Resultate führende frühere Analyse (3) erinnert und zugleich nochmals hervorgehoben, dafs ein kleiner Theil des Eisens in diesem Triphyllin als Oxyd enthalten sei. Letzterem widerspricht Oesten (4) für das noch nicht blau gewordene, sondern hell-graugrüne, fast weifse Mineral, das er untersuchte.

Nach Städeler (5) enthält das von Kenngott als Kapnicit bezeichnete, von Hauer als gewässerte basisch-schwefels. Thonerde betrachtete Mineral (6) keine Schwefelsäure, wohl aber Phosphorsäure. Dies ergab sich für Kapnicit.

(1) Pogg. Ann. CVII, 436; J. pr. Chem. LXXVIII, 379; Chem. Centr. 1859, 813; Jahrb. Min. 1860, 76. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 511. — (3) Jahresber. f. 1852, 890. — (4) Pogg. Ann. CVIII, 647. — (5) Ann. Ch. Pharm. CIX, 305; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 591; Phil. Mag. [4] XVIII, 400; Rép. chim. pure I, 329. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1856, 876.

Kapnicit von Kapnik und für solchen (von Kenngott als Kapnicit bestimmten) von nicht genauer bekanntem Fundort aus Ungarn; letzterer enthielt :

ungeglüht	geglüht
39,59 Al_2O_3; 35,49 PO_5; 24,92 HO*),	52,52 Al_2O_3; 47,48 PO_5,

*) aus der Differenz.

wonach dem Mineral die Formel $3Al_2O_3, 2PO_5 + 11HO$ zukommt. Mit den obigen Bestimmungen stehen die Hauer's in Einklang, wenn man die von Hauer für Thonerde gegebene Zahl auf phosphors. Thonerde bezieht und den (wohl beim Aufschliefsen hinzugekommenen) Schwefelsäuregehalt dem (aus dem Verlust erschlossenen) Wasser zurechnet.

Wavellit. Für den Wavellit, welcher nach seiner Beobachtung von kochender Salzsäure ebenso unbedeutend angegriffen wird wie der Kapnicit, stellt Städeler, den in manchen Wavelliten gefundenen Fluorgehalt als auf Beimengungen beruhend betrachtend, die Formel $3Al_2O_3, 2PO_5 + 13HO$ auf, wonach sich der Kapnicit von dem Wavellit durch den Mindergehalt an 2HO unterschiede.

Fischerit. Als eine Art Wavellit, aber in gewissen Beziehungen dem Fischerit oder dem Peganit nahestehend, beschrieb A. Gages (1) ein in der Gegend von Loughill und Cahirmoyle in Irland vorkommendes Mineral, welches aus kleinen smaragdgrünen und weifsen Krystallen bestehende warzige Concretionen bildet. Er fand darin :

HO	Al_2O_3	Fe_2O_3	PO_5	SiO_3	NiO	Apatit	Fl	Quarz	Summe
23,56	36,16	1,81	30,88	3,62	0,33	1,58	Spur	1,00	98,94

und drückt seine Analyse durch die Formel $5R_2O_3, 3PO_5 + 18HO$ aus.

Condurrit. C. Winkler (2) bestätigte das von Kobell und von Rammelsberg erhaltene Resultat, dafs der s. g. Condurrit ein Gemenge ist (3).

(1) Rep. 28. Br. Assoc. 1858, Not. and Abstr., 49; aus d. Journ. Dublin Geol. Soc. VIII, 73 in Sill. Am. J. [2] XXVIII, 143. — (2) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1859, 383 in Sill. Am. J. [2] XXIX, 367. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1214; f. 1857, 665.

F. Field (1) untersuchte ein hellrothes Erz von einem Hügel bei Tambillos, etwa 9 Leguas östlich von Coquimbo in Chili. Dieses Erz ist ein Gemenge von dunkelcarmoisinrothem quecksilberhaltigem Fahlerz, einer scharlachrothen derben Substanz deren Untersuchung hauptsächlich beabsichtigt wurde, Atakamit, Malachit, Kupferlasur, schwarzem Mangankupfersilicat und Eisenoxydhydrat. Nach möglichster Beseitigung der Beimengungen auf mechanischem Wege ergab die scharlachrothe Substanz : Ammiolith?

Cu	Hg	Sb	Cl	Fe_2O_3	CO_2	HO	S	SiO_3	Summe
16,66	27,52	10,21	0,50	2,12	2,10	5,65	4,01	23,38	92,15

Warme verdünnte Salzsäure entzog dem mechanisch gereinigten, doch noch Malachit, Atakamit u. a. eingesprengt enthaltenden Erz alles Kupfer und einen Theil des Quecksilber- und Antimongehalts; starke Salzsäure löste alles Kupfer und Antimon und den gröfseren Theil des Quecksilbergehalts; bei Zusatz von Jodkalium zu der Lösung wurde Jodquecksilber gefällt und durch einen Ueberschufs des Reagens wieder gelöst, ohne dafs Jod frei wurde, woraus Field auf die Anwesenheit des Antimons als SbO_3 und nicht in Form einer höheren Oxydationsstufe schliefst. Der Rückstand von der Behandlung des Erzes mit Salzsäure war noch roth gefärbt. Durch eine Mischung von Salzsäure und chlors. Kali wie auch durch Königswasser wurde das Erz vollständig zersetzt. Gewöhnliche Salpetersäure löste alles Kupfer, aber kaum Spuren von Antimon oder Quecksilber, und das Erz wurde bei dieser Behandlung reiner scharlachroth. Field schlofs hieraus, das scharlachrothe Mineral enthalte Quecksilber und Antimon in eigenthümlicher bestimmter Verbindung, das Kupfer nur in Form einer Beimengung. Zwei Proben *A* und *B* des mittelst verdünnter Salpetersäure vom Kupfergehalt befreiten Erzes ergaben nach dem Trocknen *a* un-

(1) Chem. Soc. Qu. J. XII, 27; J. pr. Chem. LXXIX, 99.

Ammiolith? mittelbar, *b* nach Abrechnung von Kieselsäure, Eisenoxyd und Wasser, gleicher Vertheilung des Schwefels auf das Quecksilber und das Antimon und Berechnung der übrigbleibenden Mengen dieser Metalle als Oxyde :

	Hg	Sb	S	Fe_2O_3	HO	SiO_3	Summe
Aa :	34,42	14,21	5,43	2,68	4,46	35,50	96,70
Ba :	37,94	15,26	5,98	2,94	4,98	29,78	96,88

Ab : 31,77 HgO; 35,53 HgS; 15,61 SbO_3; 16,52 SbS_3 (Summe = 99,43)
Bb : 33,36 „ 34,83 „ 14,92 „ 16,77 „ „ 99,88)

Field glaubt hiernach, das scharlachrothe Mineral lasse sich als 3HgS, SbS_3 + 3HgO, SbO_3 oder auch als 3(2HgO, HgS) + (2SbS_3, SbO_3) (welche Formel dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die vorhergehende, fordert) betrachten. Er ist der Ansicht, dafs dieses Mineral, obgleich von dem als Ammiolith (1) bezeichneten mehrfach abweichend, doch als eine Varietät desselben anzusehen und vorläufig mit demselben Namen zu benennen sei.

Sulfate. Schwerspath. Nach Messungen Dauber's (2) an Schwerspath-Krystallen aus Böhmen sind die Neigungen (das Spaltungsprisma als $\bar{P}\infty$ betrachtet) $\infty\breve{P}2 : \infty\breve{P}2$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 102°16′, $\infty P : \infty P$ daselbst = 63°38′, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ im basischen Hauptschnitt = 74°38′.

Cölestin. Durch Messungen an einem Cölestin-Krystall aus Sicilien (für diesen entsprechende Stellung wie für den Schwerspath vorausgesetzt) ermittelte Dauber (3) die Neigungen $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im basischen Hauptschnitt = 104°14′, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst = 75°53′.

Bleivitriol. An Bleivitriol-Krystallen von unbekanntem Fundort (auch für diese entsprechende Stellung wie oben für den Schwerspath vorausgesetzt) fand Dauber (4)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 887 f.; f. 1855, 965. Eine von Domeyko an die Pariser Academie geschickte, wie es scheint dieses rothe Mineral betreffende Abhandlung ist nur (Compt. rend. XLVIII, 847) angezeigt, aber bezüglich ihres Inhalts Nichts Genaueres bekannt geworden. — (2) Pogg. Ann. CVIII, 440. — (3) Pogg. Ann. CVIII, 447. — (4) Pogg. Ann. CVIII, 444.

die Neigungen $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im basischen Hauptschnitt $= 103^0 45'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst $= 75^0 37'$, $\infty\breve{P}\infty : \infty\breve{P}2$ $= 140^0 31'$. — Wie diese Messungen stimmen auch die von V. v. Lang (1) angestellten nahe mit den Resultaten Kokscharow's (2) überein; Lang hat in seiner lehrreichen, von vielen Zeichnungen begleiteten Monographie des Bleivitriols auch viele neue Flächen als an diesem Mineral vorkommend nachgewiesen und eine grofse Zahl von Combinationen beschrieben.

Pisani (3) fand in warzigen krystallinischen Massen, die in einer Höhle in der Nähe von kupferhaltigem Kiese im Innern der Türkei (genauere Angabe der Localität fehlt) tropfsteinartig vorkommen und auf frischen Bruchflächen die Farbe des Kupfervitriols zeigen : Eisenvitriol.

15,56 CuO; 10,98 FeO; 29,90 SO_3; 43,56 HO,

entsprechend der Formel (FeO, CuO), $SO_3 + 7\,HO$.

R. Dieck (4) fand in einer Durchschnittsprobe einer gröfseren Menge Aluminit von Prefslers Berg bei Halle : Aluminit.

15,56 SO_3; 36,54 Al_2O_3; 46,89 HO (Summe = 98,99).

Diese Zahlen entsprechen keiner einfacheren Formel genau; dafür, dafs dieser Aluminit ein Gemenge verschiedener basischer Thonerde-Sulfate sein möge, führt Heintz (5) an, dafs bei einer durch Geist ausgeführten Untersuchung der Aluminit von demselben Fundorte ergab :

	SO_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO
a	22,18	39,86	1,92	0,40	0,50	0,08	34,91*)
b	?	39,33	1,79	0,31	0,26	0,09	?

*) aus der Differenz.

Heintz hebt hervor, dafs diese Zusammensetzung, unter Voraussetzung dafs ein Theil der Schwefelsäure an Kalk und Magnesia gebunden sei, der Formel $3\,Al_2O_3, 2\,SO_3 + 15\,HO$ entspreche.

(1) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 241. — (2) Jahresber. f. 1853, 842. — (3) Compt. rend. XLVIII, 807; J. pr. Chem. LXXVIII, 256; Phil. Mag. [4] XVII, 449. — (4) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 265. — (5) Daselbst, 268.

Carbonate. Soda.

J. Moser (1) fand in s. g. Zickerde (durch Abkehren des Bodens gewonnener sodahaltiger Auswitterung desselben) von St. Andreae am Neusiedler-See in Ungarn :

HO	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	Cl	SO_3	SiO_3	X *)	Y **)
15,50	2,33	Spur	2,72	8,03	3,12	Spur	3,48	1,04	54,99	8,79

*) X = Unlöslich in Salpetersäure. — **) Y = Kohlensäure, organ. Substanz und Verlust.

Eisenspath.

Luboldt (2) hat Mittheilung gemacht über eine Bildungsfolge isomorpher Späthe in den Spatheisengängen bei Lobenstein in Reufs. In einem Gang im Grauwackenschiefer sitzt auf diesem Gestein zunächst Eisenspath, während das Innere des Ganges aus Ankerit besteht. An einer Stufe findet sich zunächst auf dem Gestein Eisenspath (spec. Gew. 3,901; *A*), darüber Ankerit (3), darüber eine dünne Schichte Schwefelkies, darüber eisenhaltiger Kalkspath (R; spec. Gew. 2,805; *B*), zu Aeufserst

Kalkspath.

reiner Kalkspath (R^3; spec. Gew. 2,712). Die Analysen ergaben :

A :	87,90 FeO, CO_2;	5,15 MnO, CO_2;	5,85 MgO, CO_2;	0,69 CaO, CO_2
B :	3,23 „	1,40 „	0,22 „	95,01 „

(Hislopit.)

Hislopit nennt S. Haughton (4) einen grasgrünen Kalkspath von Tákli in der Gegend von Nágpur in Central-Indien, bei dessen Untersuchung er fand :

Sp. Gew.	Grünes eingesprengtes Silicat	Al_2O_3	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Summe
2,645	16,63	0,73	80,79	Spur	98,15

In dem grünen eingesprengten Silicat fand er :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO u. Verlust
54,59	4,74	22,84	0,94	4,90	11,99

Er glaubt, dieses Silicat möge mit Glauconit identisch sein, und giebt ihm die Formel $(3RO, Al_2O_3), 3SiO_3 + 3HO$.

(1) Verhandl. d. Vereins f. Naturkunde zu Prefsburg, III. Jahrgang, 1. Heft, 71. — (2) J. pr. Chem. LXXVII, 345. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 695. — (4) Phil. Mag. [4] XVII, 16; J. pr. Chem. LXXVII, 87; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 155.

Th. Scheerer (1) fand nach dem S. 133 f. angegebenen Verfahren in den Magnesiten von Snarum (*A*) und von Frankenstein (*B*) kleine Mengen Kalk, und giebt nun, nach diesen und nach Marchand's und seinen früheren Untersuchungen (2), die Zusammensetzung dieser beiden Magnesite : Magnesit.

A (krystallisirt)	: 52,181 CO_2;	46,663 MgO;	0,776 FeO;	0,430 CaO;
B (amorph)	: 52,338 „	47,437 „	—	0,225 „

In reh- bis kastanienbraunem derbem Manganspath von der Placentia-Bay in Neufundland, von Härte 4 und spec. Gew. 3,25, fand T. S. Hunt (3) 84,6 pC. MnO, CO_2 neben 14,4 SiO_3 (gröfstentheils leicht löslich in verdünnter Kalilösung) und kleinen Mengen Eisen, Kalk und Magnesia. Manganspath.

Terreil (4) untersuchte in rundlichen, aus concentrischen Schichten bestehenden Körnern bei Udias in der Provinz Santander in Spanien vorkommendes Zinkerz. Er fand die Körner verschieden zusammengesetzt; in der einen Art, von 2,042 spec. Gew. : Zinkblüthe.

ZnO	CO_2	CaO	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	HO*)	HO**)	Org. Subst.	Summe
68,65	13,17	1,60	0,80	12,40	3,13	Spur	99,89

*) chemisch gebundenes Wasser. — **) bei 100 bis 200° weggehendes hygroscopisches Wasser.

wofür er die Formel ZnO, CO_2 + 2(ZnO, HO) giebt; in der anderen Art, von 2,762 spec. Gew. :

ZnO	SiO_2	CO_2	CaO, Al_2O_3 u. Fe_2O_3	HO*)	HO**)	Org. Subst.	Summe
66,26	16,62	3,66	0,45	7,76	5,16	Spur	99,91

*) chemisch gebundenes Wasser. — **) bei 100 bis 200° weggehendes hygroscopisches Wasser.

wofür er, chemische Verbindung des kiesels. Zinkoxyds mit dem kohlens. Zinkoxyd annehmend (weil selbst verdünnte Essigsäure das kohlens. Zinkoxyd nur unter gleichzeitiger Zersetzung des kiesels. Zinkoxyds und Ausscheidung

(1) In der S. 133 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 299 u. 760. — (3) Aus Logan's Report of progress of the geolog. survey of Canada f. 1857 in Sill. Am. J. [2] XXVIII, 134. — (4) Compt. rend. XLIX, 558; im Ausz. Rép. chim. pure I, 584; Instit. 1859, 344; Chem. Centr. 1860, 10.

gallertartiger Kieselsäure löst), die Formel $ZnO, CO_2 + 2[ZnO, SiO_3 + 3(ZnO, HO)]$ giebt.

Als Marionit benannte Elderhorst (1) ein Mineral aus Marion-County in Arkansas, in welchem er fand :

73,26 ZnO; 15,01 CO_2; 11,81 HO (Summe = 100,08).

G. J. Brush (2) erinnert an die Uebereinstimmung dieser Zusammensetzung mit der der Zinkblüthe von Cumillas bei Santander in Spanien (3).

Borate. Boracit.

Wie H. Rose (4) fand auch Heintz (5) in dem Boracit einen Chlorgehalt. Er hat dann (6) Analysen von durchsichtigem und durchscheinendem Boracit mitgetheilt, welche unter seiner Leitung durch Siewert (*a* und *b*) und Geist (*c* und *d*) ausgeführt wurden und aus 100 Th. Boracit ergaben :

	a	*b*	*c*	*d*
Cl	8,32	8,75	8,30	8,62
FeO	1,52	1,13	1,83	1,05
MgO	30,70	30,79	30,13	30,30

oder, das Chlor als Chlormagnesium und die Borsäure aus der Differenz berechnet (7) :

	a	*b*	*c*	*d*
MgCl	11,14	11,71	11,11	11,54
MgO	26,00	25,86	25,45	25,43
FeO	1,52	1,13	1,83	1,05
BO_3	61,34	61,30	61,61	61,98

wonach unter Voraussetzung, daſs das Eisenoxydul Magnesia vertrete, die Formel des Boracits $2(3MgO, 4BO_3) + MgCl$ ist und sich von der des Stasfurtits durch die Abwesenheit des Wassers unterscheidet.

(1) Aus d. 1. Geolog. Rep. Arkansas, 158 in Sill. Am. J. [2] XXIX, 383. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIX, 383. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 734. — (4) Jahresber. f. 1858, 736. — (5) In der S. 815 unter (6) angef. Abhandl. — (6) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 105; J. pr. Chem. LXXVII, 388; Chem. Centr. 1859, 273. — (7) Nach Heintz' Versuchen enthält der bei 110 bis 120° getrocknete Boracit keine wägbare Menge Wasser.

Boracit.

Den Chlorgehalt des Boracits erkannte auch H. Ludwig (1), und später (2) unter seiner Leitung von Streck (*a*), Kromayer (*b*) und ihm selbst (*c*) ausgeführte Analysen des Boracits von Lüneburg ergaben :

	MgCl	MgO	FeO	CaO	SiO_3	HO	BO_3*)
a :	10,22	22,28	0,91	4,34	0,50	—	61,75
b :	11,23	27,05	—	—	—	—	61,72
c :	10,82	24,39	0,53	3,07	—	1,77	59,42

*) aus dem Verlust.

übereinstimmend mit der Formel $2(3MgO, 4BO_3) + MgCl$, wenn der Wassergehalt in *c* als unwesentlich betrachtet wird.

Mit derselben Formel endlich stimmen auch die von Potyka (3) ausgeführten Analysen von Boracit von Lüneburg (das Mineral war gepulvert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet; die Borsäure wurde darin nach Stromeyer's Verfahren (4) direct bestimmt), und zwar *a* von klaren, *b* von undurchsichtigen Krystallen :

	Cl	Mg	MgO	FeO	BO_3	HO	Summe
a	8,15	2,75	25,24	1,59	62,91	0,55	101,19
b	7,78	2,63	26,19	1,66	61,19	0,94	100,34

Stasfurtit.

Im Anschluſs an seine im vorhergehenden Jahresbericht besprochene Untersuchung des Stasfurtits (5), welche für das mit Wasser von anhängendem Chlormagnesium befreite Mineral die Formel $2(3MgO, 4BO_3) + MgCl, HO$ ergab, theilte Heintz (6) Analysen des mit kaltem Wasser behandelten und bei 110 bis 120° getrockneten (nach dem Trocknen über Schwefelsäure entweiche hier kein Wasser mehr) Stasfurtits mit, welche *a* durch Siewert, *b* durch Rey ausgeführt wurden und dieser Formel zur Bestätigung dienen :

(1) Arch. Pharm. [2] XCVII, 154. — (2) Arch. Pharm. [2] XCVIII, 129. — (3) Pogg. Ann. CVII, 433; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 126; Chem. Centr. 1859, 812; Jahrb. Min. 1860, 80. — (4) Jahresber. f. 1856, 722. — (5) Jahresber. f. 1858, 786; auch Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 1. — (6) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 8.

Stasfurtit.

	Cl	Mg	MgO	Fe_2O_3	HO	BO_3 *)
a	8,06	2,73	26,68	0,52	2,10	59,91
b	8,39	2,84	26,45	0,32	2,09	59,91

*) aus dem Verlust.

H. Ludwig hat zunächst im Anschlufs an seine frühere Untersuchung (1) erörtert, dafs der Stasfurtit neben anhängendem Chlormagnesium auch chemisch gebundenes enthalte (2), und dann (3) eine von Kromayer ausgeführte Analyse des in kaltem Wasser unlöslichen Theils des Stasfurtits mitgetheilt, welche die der Formel $2(3MgO, 4BO_3 + HO) + MgCl, HO$ entsprechende Zusammensetzung :

9,97 MgCl; 24,93 MgO; 6,20 HO; 58,90 BO_3 *)

*) aus dem Verlust.

ergab. — Mit der 2 At. Wasser weniger enthaltenden Formel $2(3MgO, 4BO_3) + MgCl, HO$ stimmt hingegen wieder die Zusammensetzung, welche Potyka (4) für mit kaltem Wasser gewaschenen und bei 100° getrockneten Stasfurtit fand :

Cl	Mg	MgO	FeO	HO	BO_3 *)
8,02	2,71	26,15	0,40	1,95	60,75

*) aus dem Verlust.

Nach Versuchen von Richter, welche Heintz (5) mittheilt, enthält der Stasfurtit auch Spuren von Kalk.

Boronatrocalcit. Den Untersuchungen über Borsäure, Kalk und Natron enthaltende Mineralien, welche im vorhergehenden Jahresbericht, S. 736 f. in Erinnerung gebracht und besprochen wurden, reiht sich eine Untersuchung Kletzinsky's (6) über ein angeblich von der Westküste Afrika's kommendes Mineral an, welches rundliche, lockere, auf den Bruchflächen blendend weifse, faserige, seideglänzende Knollen

(1) Jahresber. f. 1858, 735. — (2) Arch. Pharm. [2] XCVII, 150. — (3) Arch. Pharm. [2] XCVIII, 139. — (4) In der S. 815 angef. Abhandl. — (5) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 351. — (6) Aus Stamm's neusten Erfindungen, 1859, Nr. 28 in Dingl. pol. J. CLIII, 359; Chem. Centr. 1859, 870; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 73; Rép. chim. pure II, 86.

von Härte 1 bis 2 und 1,921 spec. Gew. bildet und bei der Analyse ergab :

BO_3	Cl	SO_3	CaO	NaO	HO	Summe
36,91	1,33	0,50	14,02	10,13	37,40	100,29;

Kletzinsky betrachtet es als in 100 Th. enthaltend :
40,96 $CaO, BO_3 + 2HO$; 52,91 $NaO, 2BO_3 + 10HO$; 2,20 NaCl; 0,88 NaO, SO_3; 3,05 HO.

Breithaupt (1) hat zwei Varietäten Bromchlorsilber beschrieben und benannt. Megabromit ist diamantglänzend, zeisig- bis pistaziengrün, am Lichte sich schwärzlichgrau färbend, von blaſsgrünem Strich, in Würfeln krystallisirend und parallel den Würfelflächen, doch nicht immer deutlich, spaltbar, von muscheligem und unebenem Bruch, Härte 2,75 bis 3, spec. Gew. 6,230 bis 6,234, etwas hämmerbar und geschmeidig; er kommt in dichtem Kalkstein vor; die von T. Richter ausgeführte Analyse (*a*) entspricht dem Aequivalentverhältniſs 5 AgBr + 4 AgCl. Mikrobromit ist diamantglänzend, zwischen spargelgrün und grünlichgrau, wird am Lichte matt und aschgrau, hat weiſsen Strich, krystallisirt in Würfeln, zeigt unregelmäſsigen Bruch und keine Spaltbarkeit, ist sehr geschmeidig und hämmerbar, von Härte 2,5 bis 3 und 5,75 bis 5,76 spec. Gew.; er kommt mit Gediegen-Silber in gelblichrothem dichtem Kalkstein bei Copiapo in Chili vor; zwei Analysen von R. Müller (*b*) ergaben das Aequivalentverhältniſs AgBr + 3 AgCl. Chloride; Bromide. Bromchlorsilber. (Megabromit; Mikrobromit.)

a :	64,19 Ag;	26,49 Br;	9,32 Cl;	Spur v. J
b :	70,28 „	12,35 „	17,37 „	—
	69,81 „	12,44 „	17,75 „	—

A. Knop's Untersuchungen über Pseudomorphosen von Pinitoïd nach Feldspath vgl. S. 794; Derselbe beschrieb auch (2) in arkose-artigem Gesteine bei Oberwiesa Pseudomorphosen u. Aehnliches.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1859, 449 in Sill. Am. J. [2] XXIX, 369; Brush giebt hier eine Zusammenstellung der verschiedenen Varietäten von Bromchlorsilber. — (2) Jahrb. Min. 1859, 687.

in der Gegend von Chemnitz vorkommende Pseudomorphosen von Glimmer nach Feldspath.

R. Blum (1) besprach Pseudomorphosen von Kalkspath nach Feldspath (von Manebach in Thüringen) und nach Augit (von Pozza in Tyrol), Credner (2) die Pseudomorphosen von Quarz nach Flufsspath von Bischofsrode bei Schleusingen.

Heddle (3) gab eine Aufzählung in Schottland vorkommender Pseudomorphosen.

Peplolith. Eine als Peplolith bezeichnete Pseudomorphose nach Cordierit, welche bei Ramsberg in Schweden vorkommt, ergab nach C. P. Carlsson (4) die Härte = 3 bis 3,5, das spec. Gew. = 2,68 bis 2,75, und im Mittel dreier Analysen von Sieurin, Aomark und Carlsson die Zusammensetzung :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	Summe
45,95	30,51	6,77	Spur	0,50	7,99	8,30	100,02.

Spreustein. Th. Scheerer (5) hat eine Widerlegung der Einwürfe Blum's (6) gegen die paramorphe Natur des Spreusteins (seines Paläo-Natroliths) nebst einigen weiteren Beobachtungen über dieses Mineral veröffentlicht. Er bestreitet Blum's Ansicht, dafs die Spreustein-Krystalle des norwegischen Zirkonsyenits, welche eine gewisse Aehnlichkeit mit Feldspathformen zeigen, Pseudomorphosen nach Oligoklas seien, auf Grund davon : dafs dann in dem Zirkonsyenit Oligoklas im Feldspath (Mikroklin) regellos eingewachsen gewesen sein und eine Umwandlung des Oligoklases ohne Veränderung des anderen Feldspaths angenommen werden müsse; dafs eine solche Umwandlung

(1) Verhandl. d. naturhist.-med. Ver. zu Heidelberg I, 161. — (2) Jahrb. Min. 1859, 799; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 400. — (3) Phil. Mag. [4] XVII, 42. — (4) Aus K. Vet. Akad. Förh. 1857, 241 in Sill. Am. J. [2] XXVIII, 137. — (5) Pogg. Ann. CVIII, 416; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 397. — (6) Jahresber. f. 1858, 742.

Spreustein.

vom chemischen Standpunkte betrachtet keine Wahrscheinlichkeit habe; dafs Spreustein und Oligoklas in Form und Winkeln keineswegs eine solche Uebereinstimmung zeigen, um Blum's Ansicht als gerechtfertigt erscheinen zu lassen. Scheerer bespricht dann noch das Eingewachsensein fremder Mineralien in Spreustein-Krystallen, namentlich von Mikroklin (vgl. S. 785), ferner das Auftreten des normalen Natrolith's in der Gegend von Brevig (vgl. S. 796) und dafs dieser auf nassem Wege gebildet wurde und in andere Mineralien eindrang, wie z. B. in das S. 795 erwähnte, die Zusammensetzung des Analcims zeigende Mineral, und er bemerkt, dafs der von Carius (1) analysirte Kern eines Spreustein-Krystalls nahezu die Zusammensetzung eines wasserfrei gewordenen Analcims ergab. Er bespricht endlich noch die Ursache der Färbung des Spreusteins. Bei mikroscopischen Untersuchungen ergab sich, dafs nur der rein weifse Spreustein frei von mechanischen Einmengungen ist, während die rothen oder braunrothen Varietäten solche Einmengungen zeigen. Der weifse Spreustein wird durch heifse Salzsäure unter Bildung einer homogenen, fast durchsichtigen Kieselgallerte zersetzt; bei der Zersetzung der gefärbten Spreusteine durch Salzsäure ist diese Gallerte stets durch ein darin suspendirtes undurchsichtiges weifses Pulver getrübt, aber bei der Zersetzung derselben mittelst kalter Salpetersäure behält dieses suspendirte Pulver die ursprüngliche Farbe des Spreusteins. Durch Behandlung des Spreusteins mit Salpetersäure in der Art, dafs die freiwerdende Kieselsäure sich mindestens gröfstentheils löste, wurde solches Pulver in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten, und seine Zusammensetzung ergab sich bei der Untersuchung von zwei aus verschiedenen Spreusteinen dargestellten Proben :

(1) Jahresber. f. 1858, 742.

Spreustein. a 1,58 SiO_3; 76,75 Al_2O_3; 6,77 Fe_2O_3; 14,70 HO (Summe = 99,80)
b 0,82 „ 82,56 „ 1,52 „ 15,00 „ („ 99,90)

wonach, wie auch nach dem Verhalten des Pulvers gegen Säuren, Scherer (theilweise Ersetzung von $3R_2O_3$ durch $2SiO_3$ annehmend) demselben die Formel R_2O_3, HO beilegt und es als Diaspor betrachtet. Die Quantität des den Spreusteinen eingemengten Diaspors variirte zwischen etwa 4 und 7 pC.; Scheerer betrachtet es als auf dem wechselnden Gehalte der Spreustein-Krystalle an Diaspor beruhend, dafs die Analysen der ersteren mitunter erheblich unter einander und von der Zusammensetzung des reinen Natrolithes abweichen, und er vergleicht beispielsweise die folgende von ihm ausgeführte Analyse eines $6^2/_3$ pC. Diaspor enthaltenden dunkel-bräunlichrothen Spreusteins von einer Insel des Brevig-Fjords :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	HO	Summe
44,50	30,05	0,98	0,83	13,52	9,93	98,81

mit Sieveking's Analyse des krystallisirten farblosen Natroliths von Brevig (vgl. S. 796), und zeigt, dafs die erstere nach Abrechnung des Diaspors mit der letzteren übereinstimmt. Nach Scheerer ist, was man als Brevicit benannt hat, Nichts als ein an beigemengtem Diaspor reicher Spreustein.

Organoïde. Krantzit. Bergemann (1) beschrieb ein neues, als *Krantzit* bezeichnetes fossiles Harz aus der Braunkohle von Lattorf bei Bernburg, welches hier in abgerundeten Massen, kleinen Körnern bis faustgrofsen Stücken, vorkommt. Die mit einer gelben bis braunschwarzen Rinde umgebenen Stücke bestehen immer aus einer lichtgelben bis grünlichen, durchscheinenden, weichen und elastischen, geruchlosen Masse von 0,968 spec. Gew., welche bei 225° ohne Veränderung der Farbe zu schmelzen beginnt, bei 270° vorübergehend weifse Dämpfe bildet, bei 288° dünnflüssig ist und sich bräunt, und von 300° an ein bräunliches, wider-

(1) J. pr. Chem. LXXVI, 65; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 666.

lich riechendes öliges Destillat und die gewöhnlichen gasförmigen Destillationsproducte der Harze giebt. Das Harz verbrennt ohne Rückstand; es giebt an Aether nur 6 pC., an Alkohol 4 pC. ab; in Steinöl, Terpentinöl, fetten Oelen, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen sich nur Spuren desselben (es schwillt indessen in diesen Flüssigkeiten zu einer hellgelben elastischen Masse an); in Alkalien ist es auch unlöslich; mit kalter concentrirter Schwefelsäure bildet es eine röthlichbraune Lösung, die durch Wasser gefällt wird. Nach dem Schmelzen löst sich ein kleinerer Theil des Harzes in siedendem Alkohol, der den gröfseren Theil ausmachende Theil dann in Aether; in dem in Alkohol unlöslichen Antheil fand Landolt 79,25 pC. C und 10,41 H.

Foetterle (1) beschrieb das Vorkommen von Naphta im Sandecer und Jasloer Kreise in Galizien. Erdöl.

(1) Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1859, 188; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 524.

Chemische Geologie.

Allgemeines.

Auf eine umfangreiche Abhandlung von van Geuns(1) über die chemischen Veränderungen der Erdrinde mit Rücksicht auf Metamorphismus, Vulkane und Berghebungen können wir hier nur hinweisen; ebenso auf Bemerkungen von A. Gages (2) über die Vortheile, welche für das Studium der Felsarten und namentlich der metamorphischen Gesteine die Behandlung derselben mit Partiallösungsmitteln, z. B. mit Säuren, biete.

Gesteinsbildung.

Von einer Abhandlung über die Entstehung der Gesteine, welche A. Delesse (3) veröffentlichte, können wir hier nur den Inhalt im Allgemeinen andeuten. Delesse erörtert zunächst die bei der Gesteinsbildung hauptsächlich wirkenden Umstände : den Einfluſs der Wärme, des Wassers, des Drucks und vor sich gehender Molecularwirkungen. Bezüglich des Wassers bespricht er nament-

(1) Scheik. Onderz., II. deel, 3. stuk, Verhand. 1. — (2) Phil. Mag. [4] XVII, 169; im Ausz. Rep. 28. Brit. Assoc. f. 1858, 48, Rép. chim. pure I, 327. Lehrreiche Bemerkungen bezüglich der Schluſsfolgerungen, die sich aus der Behandlung von Gesteinen mit Säuren ziehen lassen, hat Rammelsberg (Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 434) mitgetheilt. — (3) Bull. géol. [2] XV, 728; gekürzt Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 310; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 365; die allgemeineren Resultate Compt. rend. XLVIII, 955; Instit. 1859, 168.

lich, daſs ein in der Erde befindliches Gestein stets der Einwirkung des Wassers ausgesetzt ist und letzteres enthält; ferner, daſs ein schmelzbares oder unschmelzbares Gestein durch die Einwirkung des Wassers plastisch werden kann. Er erinnert, daſs dasselbe Mineral sich auf nassem und auf feurigem Wege bilden kann; er legt dar, daſs die Reihenfolge, in welcher die ein Gestein zusammensetzenden Mineralien den festen Zustand annahmen, nicht die der Schmelzbarkeit derselben zu sein braucht. Er bespricht, daſs die Eigenschaften eines Gesteins von seiner chemischen Zusammensetzung und von seiner Bildungsart abhängen; dann, daſs ein wasserhaltiges Eruptivgestein keineswegs nothwendig Zersetzung erlitten zu haben braucht, und daſs die Eruptivgesteine meistens insofern in complicirterer Weise entstanden sind, als Wärme und Wasser bei ihrer Bildung zusammenwirkten. In Anwendung dieser allgemeineren Betrachtungen auf die Eruptivgesteine kommt Delesse nun zu dem Resultate, daſs, wenn man die bei der Bildung vorwiegend wirksamen Umstände in Betracht zieht, drei groſse Abtheilungen anzunehmen sind: *1*) Gesteine feurig-flüssigen Ursprungs (*roches ignées*), die durch Hitze in flüssigen oder mindestens plastischen Zustand übergeführt waren; sie sind fast stets wasserfrei, von zelliger Structur, rauh anzufühlen; die in ihnen enthaltenen Mineralien besitzen deutlichen Glasglanz; zu diesen Gesteinen gehören die eigentlich vulkanischen; ihre characteristischen Eigenschaften treten am ausgesprochensten hervor in dem Trachyt und dem Dolerit, und Delesse geht in ausführliche Besprechung dieser beiden Gesteine ein. *2*) Gesteine halb-feurig-flüssigen Ursprungs (*roches pseudo-ignées*), welche theilweise feurige, theilweise wässerige Schmelzung erlitten hatten und die somit unter dem Einfluſs des Feuers sowohl als des Wassers, vielleicht auch unter Mitwirkung starken Drucks, plastisch gewesen waren; dieselben sind stets wasserhaltig, besitzen oft noch zellige Structur, aber die in ihnen enthaltenen Mineralien haben

Gesteinsbildung.

Gesteinsbildung.

nur noch schwachen Glasglanz; sie zeigen prismatische oder kugelige Absonderung; sie kommen gewöhnlich zusammen mit Gesteinen von eigentlich feurig-flüssigem Ursprung vor und finden sich namentlich in vulkanischen Gegenden; als Typen dieser Gesteine bespricht Delesse den Pechstein und den Basalt, als an den letzteren sich anschliefsend den Trapp, bei dessen Bildung indessen die Wirkung der Wärme eine nur untergeordnete gewesen sei. 3) Eruptivgesteine nicht feurig-flüssigen Ursprungs (*roches non ignées*); die darin enthaltenen Mineralien zeigen keinen Glasglanz; die Gesteine selbst haben nicht mehr zellige Structur sondern sind meistens sehr dicht; sie kommen nicht in Gesellschaft der vulkanischen Gesteine vor und müssen somit einen anderen Ursprung haben; wahrscheinlich seien sie unter der Einwirkung von Wasser und Druck plastisch gewesen, und die Wärme spiele bei ihrer Bildung nur eine secundäre Rolle; Delesse bespricht zur Erläuterung dieser Art von Eruptivgesteinen den Granit und den Diorit, dann noch den Serpentin. Schliefslich hebt Delesse noch hervor, dafs sehr verschiedenartige Gesteine dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen können, da die sie unterscheidenden Eigenschaften nicht blofs von ihrer Zusammensetzung sondern auch von den bei ihrer Bildung thätig gewesenen Einwirkungen abhängen, und dafs auch dasselbe Gestein in verschiedenen Epochen eruptiv sein konnte.

Delesse hat in dieser Abhandlung namentlich auch erörtert (1), was darauf schliefsen läfst, dafs der Granit nicht feurig-flüssigen Ursprungs ist sondern aus einer durch die Wirkung des Wassers und starken Drucks plastisch gewesenen Masse entstand. Darauf gestützt, dafs krystallinische Kieselsäure nach dem jetzt Bekannten (vgl. S. 148)

(1) Der auf den Ursprung des Granits bezügliche Theil von Delesse's Abhandl. findet sich auch in N. Arch. ph. nat. VII, 190.

Gesteinsbildung.

stets als auf nassem Wege gebildet zu betrachten ist und geschmolzene Kieselsäure zu amorpher erstarrt, der Granit aber nur krystallinische Kieselsäure und nie amorphe enthält, und mit fernerer Berücksichtigung, dafs Feldspath und Glimmer sich auf nassem Wege bilden können und die Anwesenheit von Wasser und Fluor (welches wahrscheinlich in Form von Fluorsiliciummetallen aus den wässerigen Flüssigkeiten, in denen die Glimmerbildung statt hatte, aufgenommen worden sei) in den Glimmerarten des Granits diese Bildungsweise für sie wahrscheinlich macht, hat sich auch H. Rose (1) dagegen, dafs der Granit auf feurig-flüssigem Wege gebildet sein könne, ausgesprochen. Auch für andere quarzführende Gebirgsarten, denen oft ein plutonischer Ursprung zugeschrieben wird, wie die quarzführenden Porphyre und Trachyte, stellt er in Abrede, dafs sie durch Schmelzung entstanden sein können.

Ch. Sainte-Claire Deville (2) hat Bemerkungen darüber mitgetheilt, unter welchen Umständen Gesteine den trachytartigen Character annehmen. Er erinnert daran, dafs Hauy zuerst den Trachyt als eine durch das besondere Ansehen des darin enthaltenen Feldspaths characterisirte vulkanische Gebirgsart unterschieden und dafs er selbst nachgewiesen, dafs alle Feldspathgesteine, welche Art von Feldspath sie auch enthalten, unter gewissen Umständen trachytartig auftreten können. Bezüglich der Umwandlung, welcher ein Gestein bei dem Uebergang in Trachyt unterworfen war, macht Deville darauf aufmerksam, dafs der langgezogene glasige Feldspath des Trachyts eine Veränderung unter Verminderung seines Kieselsäuregehalts erlitten zu haben scheine (3), und dafs anderer-

(1) In der S. 148 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. XLVIII, 16; im Ausz. Instit. 1859, 10. — (3) Deville bezieht sich auf folgende Analysen von, nach Humboldt als Oligoklas betrachtetem, Feldspath aus Trachyten der Cordilleren : *A* Feldspath vom Chimborasso, *B* vom Purace, *C* von Antisana (letztere Analyse ist von H. Sainte-Claire Deville ausgeführt) :

Gesteinsbildung.

seits oft das Trachytgestein reicher an Kieselsäure ist als der Feldspath selbst (1) und dies in um so höherem Grade als die Structur der Grundmasse glasiger ist. Deville läfst es unentschieden, ob diese beiden Thatsachen in nothwendiger Beziehung zu einander stehen, und behält sich vor, bezüglich dieser und mehrerer anderer von ihm angeregter Fragen sich später ausführlicher auszusprechen; wir kommen dann auch darauf zurück, was Deville zunächst nur andeutet : wie sich die Trachytgesteine als aus der Schmelzung und Ergiefsung älterer an Quarz reicher Eruptivgesteine und einer Art Saigerung hervorgegangen betrachten lassen.

Ueber die Art der Ausscheidung der überschüssigen Kieselsäure im Trachytporphyr hat Richthofen (2) Mittheilung gemacht.

T. S. Hunt's Versuche über das Verhalten von Kalk- und Magnesiasalzen, um damit für die Erklärung der Gesteinsbildung Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden S. 134 f. besprochen. Wir heben noch aus den die Geologie specieller betreffenden Erörterungen Hunt's (3) folgende Schlufsfolgerung desselben hervor. Dolomite, Magnesite

	Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO
A	2,651	58,26	26,72	7,39	0,80	6,20	0,63
B_1	2,729	55,40	27,48	9,74	0,79	5,36	1,23
C	2,630	58,26	26,19	7,56	0,94	6,60	0,45

und die Analyse eines, die mineralogischen Charactere des Labradors zeigenden trachytisch aussehenden Feldspaths von der Insel Bourbon :

Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	Glühverl.
2,726	49,06	34,22	13,75	0,69	2,18	0,10

— (1) Deville theilt u. a. folgende, theilweise unter Mitwirkung von Grandeau erhaltenen Bestimmungen des Kieselsäuregehaltes *A* der Grundmasse und *B* des Feldspaths mit :

	Chimborasso	Purace	Guadeloupe	Aetna	Bourbon
A	63,19	60,80	57,95	56,98	50,90
B	58,26	55,40	54,25	54,88	49,06

— (2) Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1849, 47; Jahrb. Min. 1859, 304. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 365.

und magnesiahaltige Mergel entstanden in Sedimenten von kohlens. Magnesia, die sich bei dem Verdunsten von Lösungen von zweifach-kohlens. Magnesia bildeten. Diese Lösungen resultirten aus der Einwirkung von zweifach-kohlens. Kalk auf schwefels. Magnesia, wo sich auch Gyps bildete, oder aus der Zersetzung von schwefels. Magnesia oder Chlormagnesium durch Wasser, welches zweifach-kohlens. Natron enthielt; später erfolgende Einwirkung von Hitze auf solche magnesiahaltige Sedimente, für sich oder mit kohlens. Kalk gemengt, wandelte sie zu Magnesit oder Dolomit um.

Gutberlet (1) machte Mittheilungen über den Unterschied zwischen scheinbaren und wirklichen Geschieben. Reich und Cotta (2) fanden Daubrée's Angaben über die Wirkung sehr schwacher Säure auf übereinander gehäufte Kalkstein-Geschiebe bestätigt, auf welche sich der Letztere zur Erklärung der in solchen Geschieben beobachteten Eindrücke gestützt hatte (3). Bildung von Geröllen.

Dafür, dafs die s. g. Blitzröhren durch die Einwirkung des Blitzes auf Sand entstehen, hat Wicke (4) bestätigende directe Beobachtungen mitgetheilt. Blitzröhren.

P. Reinsch (5) untersuchte *A* ein versteinertes Holz aus dem Monotis-Kalk des oberen Lias von Heroldsberg in Franken (eine dunkel-graubraune Masse von nicht grofser Consistenz und Härte und 2,394 spec. Gew.) und *B* den dieses fossile Holz umschliefsenden Kalkstein selbst (derselbe ist dunkel gefärbt, ziemlich fest und hart, von 2,394 spec. Gew.): Versteinerung von Holz.

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_3	Fe_2O_3	Organ. Subst. u. HO	PO_5 u. SO_3
A	80,95	—	—	13,46	5,54	Spuren
B	70,24	8,65	4,45 *)	0,37	16,28	—

*) mit Spuren von Thonerde.

(1) Jahrb. Min. 1859, 769. — (2) Aus d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1858, 107 in Jahrb. Min. 1859, 813. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 704. — (4) Pogg. Ann. CVI, 158; Jahrb. Min. 1859, 623. — (5) Jahrb. Min. 1859, 263.

Gestein-Analysen. Lava.

Wedding (1) hat in einem Beitrag zu den Untersuchungen der Vesuvlaven eine Zusammenstellung der mit diesen Laven angestellten Analysen gegeben, und selbst die Lava von 1631, und zwar ein Stück aus der Mitte des Lavastroms, untersucht. Die mikroscopische Untersuchung dieser Lava ergab in einer hellgrauen Grundmasse Augit, Magneteisen, Leucit, Olivin, ein als Mejonit betrachtetes Mineral u. a. Für die chemische Untersuchung wurde die feingepulverte Lava (in welcher übrigens einzelne Bestandtheile noch durch besondere Versuche bestimmt wurden) in zugeschmolzener Glasröhre während mehrerer Tage mit Salzsäure bei 100^0 behandelt; unter *I* ist die Zusammensetzung des in Salzsäure gelösten Theils nebst der dazu gehörigen aus dem Ungelösten mittelst kohlens. Natrons ausgezogenen Kieselsäure aufgeführt, unter *II* die Zusammensetzung des unzersetzt Gebliebenen, unter *III* die der ganzen Lava :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	TiO_2 u. MnO	NaCl	SO_3	HO	Summe
I	43,79	18,78	4,32	3,11	9,27	1,10	2,41	6,91	Spuren	0,82	0,04	0,17	90,72
II	4,23	2,00	0,40	0,16	0,91	0,06	1,24	0,21	—	—	—	—	9,21
III	48,02	20,78	4,72	3,27	10,18	1,16	3,65	7,12	—	0,82	0,04	0,17	99,93

Die Zusammensetzung der in der Lava enthaltenen Augitkrystalle ist S. 780 mitgetheilt. Wedding schliefst auf Grund von Erörterungen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen (2), dafs sich diese Lava, deren spec. Gew. = 2,83 gefunden wurde, betrachten lasse als zusammengesetzt aus 54,0 pC. Leucit, 8,2 Augit, 5,5 Olivin, 16,3 Mejonit u. 8,8 unlösliches Silicat (oder vielleicht 25,1 Mejonit), 5,1 Magneteisen, 1,2 Eisenoxydhydrat, 0,1 schwefels. Kalk und 0,8 Chlornatrium.

Rapilli.

Nach Zulkowsky's Analyse (3) ergaben die Rapilli vom Köhlerberge bei Freudenthal in Schlesien :

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 375. — (2) Wir bemerken nur, dafs Wedding das sp. Gew. eines Gemenges aus den sp. Gew. der Bestandtheile ebenso unrichtig wie Calvert (vgl. S. 120 dieses Berichtes) berechnet. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXIV, 41; Chem. Centr. 1859, 329.

HO	Fe_2O_3	Al_2O_3	NiO	CaO	MgO	SiO_3	Summe
2,00	15,09	12,67	0,11	4,80	16,32	48,28	99,27 *).

*) Es sind auch Spuren von Kobalt, Phosphorsäure und Kali vorhanden.

Basalt.

Krämer (1) untersuchte den durch Salzsäure zersetzbaren Antheil von Basalten des Westerwaldes auf Metalle, in der Vermuthung, daſs die in der Umgebung der Basaltregion vorkommenden metallischen Elemente sich wenigstens theilweise in dem Basalte selbst auffinden lassen mögten. Auſser Eisen und Mangan wurde noch Kupfer mit Sicherheit nachgewiesen, ferner Titansäure (letztere scheint bei vorschreitender Zersetzung des Basaltes leicht fortgeführt zu werden). Auch Phosphorsäure fand sich in bestimmbaren Mengen; geringe Mengen von Natriumsalzen waren schon durch kaltes Wasser ausziehbar.

Hawkes (2) hat einen Schmelzversuch mit Basalt mitgetheilt. Etwa 31 Centner Basalt von den Rowley-Hills wurden in einem groſsen doppelten Flammofen geschmolzen; nach langsamer Abkühlung während 13 Tagen zeigte sich zu oberst eine etwa einzöllige blasige Schichte, darauf 2-8 Zoll schwarzen Glases auf der Seite der Masse, welche dem Zudrange der Luft durch die Oeffnung des Ofens ausgesetzt war; sonst fand sich überall unter der blasigen Schicht eine steinartige Masse hin und wieder mit Luftblasen.

Trapp. (Allgovit.)

G. G. Winkler (3) untersuchte das von ihm als Allgovit benannte Trappgestein, welches an mehreren Stellen der Allgäuer Alpen auftritt. Dasselbe ist ein Gemenge lichter grauweiſser und grünlichweiſser (vermuthlich Labrador-) und dunkler schwärzlichgrüner (vermuthlich Augit-) Krystalle, zu welchen Gemengtheilen sich manch-

(1) Aus d. Verhandl. d. rhein.-westphäl. Ver. XIV, 126 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIII, 351. — (2) Aus d. Geol. Soc. Quart. Journ. XV, 105 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 75. — (3) Jahrb. Min. 1859, 641.

mal noch Magneteisen gesellt. Solches Gestein von der Geisalpe ergab:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	CO_2	HO	Summe
49,49	17,30	8,38	13,66	3,68	3,25	1,02	0,40	3,20	100,38

Melaphyr. Bezüglich Richthofen's (1) Bemerkungen über die Trennung von Melaphyr und Augitporphyr, G. Rose's (2) Bemerkungen über die Melaphyr genannten Gesteine von Ilfeld am Harz, und der hier betreffs der Zusammensetzung der hierhergehörigen Gesteine gegebenen Erörterungen müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

Euphotid. Ueber die mineralogische Zusammensetzung des Euphotids hat T. S. Hunt gelegentlich seiner Untersuchung des Saussurits (vgl. S. 787) Mittheilungen gemacht.

Trachyt. Rammelsberg (3) hat den Trachyt vom Drachenfels im Siebengebirge untersucht, und die Resultate seiner Versuche mit denen früherer Forscher verglichen. Wir müssen bezüglich dieser Vergleichungen auf die Abhandlung verweisen. Von Rammelsberg's Analysen ist die auf den glasigen Feldspath dieses Trachyts bezügliche schon S. 783 mitgetheilt. Die von eingeschlossenen Feldspathkrystallen möglichst befreite Trachytmasse ergab bei mehrstündigem Digeriren mit concentrirter Salzsäure und Ausziehen der Kieselsäure des zersetzten Antheils aus dem Ungelösten mittelst siedender Natronlauge (4) 92,95 pC. durch Salzsäure Unzersetzbares; für die Zusammensetzung des durch Salzsäure Zersetzbaren wurden die unter *Ia*, für die des Unzersetzbaren die unter *Ib* angegebenen

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIV, 367. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 280. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 434. — (4) Rammelsberg hebt hervor, daſs die nach der Behandlung eines Gesteins mit Säure in alkalischen Flüssigkeiten lösliche Kieselsäure keineswegs nothwendig ihrer ganzen Menge nach erst durch jene Säure abgeschiedene zu sein braucht; die nicht mit Säuren behandelte Trachytmasse gab an kohlens. Natron 0,74, an Kalilauge 2,04 pC., und zwar fast nur Kieselsäure ab, und letztere Kieselsäure scheint ihm in dem Gestein, wohl in Folge beginnender Zersetzung desselben, im freien Zustand enthalten zu sein.

Zahlen gefunden; *IIa* ist die aus diesen Partialanalysen für das ganze Gestein sich ergebende Zusammensetzung und *IIb* die durch directe Zerlegung des ganzen Gesteins (das mittelst Fluorammonium und Schwefelsäure aufgeschlossen wurde) gefundene : Trachyt.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I a :	1,60	0,53	3,47	0,41	0,03	Spur	Spur	0,70	6,74
I b :	63,47	15,60	1,70	2,33	0,64	4,44	4,77	—	92,95
II a :	65,07	16,13	5,17	2,74	0,67	4,44	4,77	0,70	99,69
II b :	65,14*)	17,45	4,72	1,80	1,02	4,72	4,51	0,64	100,00

*) aus der Differenz.

Rammelsberg erörtert die Zusammensetzung des durch Salzsäure Unzersetzbaren, da für eine Discussion des Antheils *Ia* (1) genügende Anhaltspunkte sich nicht darbieten. Er kommt zu dem Resultat, daſs in jenem Antheil der Trachytmasse neben dem glasigen Feldspath noch ein natronreicherer Feldspath, wahrscheinlich Oligoklas, vorhanden ist, und er berechnet, jedoch als weniger sicher, daſs die Trachytmasse etwa 41,8 des glasigen Orthoklases und 40,5 Oligoklas enthalten, der Rest aus freier Kieselsäure, Eisenoxyd oder Hornblende- und Glimmersubstanz bestehen möge.

C. v. Hauer (2) analysirte Trachytporphyre aus der Marmarosch : *a* vom Berge Hradek bei Nagy-Mihály, *b* von Dragomer (ist quarzfrei), *c* von Kovászo Legy, *d* schwammiges Trachytporphyr-Gestein von Talkibánya; ferner (3) *e* zersetzten Trachyt von Bikzad im Szathmarer Comitat Ungarns (die Alkalien sind aus dem Verluste bestimmt) :

	Glühverl.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Alkal.
a :	3,22	75,83	15,78	Spur	—	2,22	0,99	1,96
b :	1,58	70,99	15,32	1,72	Spur	3,21	0,54	6,64
c :	13,45	67,74	11,05	1,01	—	1,84	Spur	4,91
d :	1,71	81,93	11,15	Spur	Spur	0,75	Spur	4,46
e :	4,28	69,56	14,31	4,92	Spur	3,03	0,94	2,96

(1) Diesen Antheil betrachtet Rammelsberg als ein Gemenge von Eisenoxydhydrat, freier Kieselsäure und etwas zersetzter Feldspath-, Glimmer- und Hornblendemasse. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1859, 466. — (3) Daselbst, 353.

Trachyt.

Der s. g. Bianchetto der Solfatara von Pozzuoli, die weifse erdige Masse welche den Boden und die unteren Abhänge der Solfatara als ein Zersetzungsproduct des Trachyts durch Fumarolenwirkung (1) bedeckt, besteht nach Rammelsberg (2) hauptsächlich aus amorpher Kieselsäure, die von Wasser, freier Schwefelsäure und geringen Mengen schwefels. Salze durchdrungen ist. Rammelsberg fand darin :

SiO_3	$Al_2O_3, 3SO_3$	CaO, SO_3	KO, SO_3	SO_3	Al_2O_3 *)	MgO *)	HO
66,94	1,27	0,44	2,48	5,52	1,40	0,91	21,04

*) durch Wasser nicht ausziehbar.

Eine Probe der in der Nähe der Fumarole in einer gröfseren Höhlung die Wände bekleidenden Masse ergab :

$Al_2O_3, 3SO_3$	FeO, SO_3	MgO, SO_3	NaO, SO_3	KO, SO_3	SO_3	HO
18,35	30,69	7,05	1,68	0,36	10,56	31,31

Glimmerschiefer.

Zulkowsky (3) erhielt bei der Analyse von Glimmerschiefer vom Monte Rosa :

HO	SiO_3	SbS_3	Al_2O_3	FeO	MgO	NaO	KO	Summe
0,77	82,38	0,19	11,85	2,28	1,00	0,38	0,83	99,68 *)

*) Dieser Glimmerschiefer enthält auch Spuren von Fluor.

Felsittuff.

A. Knop (4) untersuchte den Felsittuff vom Zeisigwalde bei Chemnitz. Eine typische Varietät desselben von graugrüner Farbe und gleichförmigem Gefüge, von 2,625 spec. Gew., ergab bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure :

Unlösl.	Von Schwefelsäure zersetzbar								
Rückst.	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	KO	NaO	MgO	HO	Summe
72,69	13,18	7,36	0,99	Spur	1,65	0,16	0,27	2,12	98,42

Der zersetzbare Antheil des Felsittuffs besitzt, bis auf einen etwas gröfseren Wassergehalt, die Zusammensetzung des Pinitoïds (vgl. S. 793 f.); den in Schwefelsäure unlöslichen Antheil betrachtet Knop nach der chemischen (derselbe ergab 92,94 pC. SiO_3, 5,48 Al_2O_3, 2,69 KO; Summe

(1) Die heifsen Wasserdämpfe dieser Fumarolen sind von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff begleitet. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 446. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXIV, 37; Chem. Centr. 1859, 828. — (4) Jahrb. Min. 1859, 570.

101,11) und mikroscopischen Untersuchung als aus Quarz, Glimmer und Feldspath bestehend. Aus den Resultaten der Analysen, wie auch daraus, dafs in den bankförmig geschichteten Tuffen verkieselte Dendrolithen, Porphyrgeschiebe und Gerölle von primitiven Schiefergesteinen vorkommen, ferner daraus, dafs sich Uebergänge aus den Tuffen zu wohlausgebildetem Sandsteine und Conglomeraten des Rothliegenden verfolgen lassen und der Pinitoïd, ein Zersetzungsproduct des Orthoklases, ein wesentlicher Bestandtheil des Tuffes ist und noch halbzersetzte Körner von Felsitporphyr und oberflächlich corrodirte Quarzkrystalle (P . ∞P), wie solche in Porphyren eingesprengt zu sein pflegen, einschliefst, folgert Knop, dafs der Felsittuff des Zeisigwaldes bei Chemnitz ein durch Einwirkung der Atmosphärilien umgewandelter Porphyrsandstein sei.

Kalksteine u. Dolomite.

Bezüglich von der Marck's (1) Untersuchung westphälischer Kreidegesteine, A. Knop's (2) Analysen eines Kalk-Gesteins aus dem Schieferletten der Grube Rhenania bei Lugau in Sachsen, P. Reinsch's (3) Untersuchung der Glieder der Lias- und Juraformation in Franken, J. Moser's (4) Untersuchung einiger Kalksteine aus dem Leitha-Gebirge und aus dem Baranyer Comitate in Un-

(1) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande, XVI. Jahrgang, 1. Frühere Untersuchungen vgl. im Jahresber. f. 1855, 1006. — (2) Jahrb. Min. 1859, 712. — (3) Jahrb. Min. 1859, 885; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 67 f. Wie Reinsch hier mittheilt, fand er in dem Diluvialschlamm (der in den Knochenhöhlen Frankens die Sohle der Höhle überkleidenden, die Knochenreste umschliefsenden, feinen, sandigen, gelblichen Erde) aus der Teufelshöhle bei Pottenstein :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO, CO_2	MgO	PO_5	HO*)	Summe
80,19	8,96	5,64	3,92	Spur	0,02	0,25	99,68

*) mit Spuren organischer Substanz.

und in einem rein weifsen, concentrisch gestreiften Stalactiten (sp. Gew. 2,466) aus der Witzenhöhle bei Muggendorf :

94,49 CaO, CO_2; 5,22 MgO, CO_2; Spuren v. SiO_3 u. PO_5; 0,25 HO u. org. Subst.

— (4) Verhandl. d. Vereins f. Naturkunde zu Prefsburg, III. Jahrgang, 1. Heft, 66; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIV, 72.

garn, S. de Luca's (1) Untersuchung des Kalksteins vom Monte Avane bei Pisa und S. Haughton's (2) Analyse eines Dolomits von Korhádi bei Nágpur in Centralindien verweisen wir auf die Abhandlungen.

Meerwasser.

S. J. Kappel (3) fand in 1000 Th. Wasser der Nordsee aus der Nähe von Helgoland (spec. Gew. 1,0243):

NaCl	KCl	MgCl	MgO, SO_3	CaO, SO_3	Summe
28,58	0,59	3,61	0,30	4,01	37,09

ferner Spuren von Phosphorsäure, Eisen, Borsäure und Ammoniak.

Quell-, Brunnen- u. Seewasser. Deutsche.

Nach E. Reichardt (4) sind in 1000 Th. des Wassers aus dem Brunnen in einem Kalksteinbruch bei *Weimar* (spec. Gew. des Wassers = 1,0004) enthalten:

Schwefelkalium	0,00199	2f.-kohlens. Kalk	0,26315
Chlorkalium	0,01282	„ „ Magnesia	0,26937
Schwefels. Kali	0,01867	„ „ Eisenoxydul	0,01016
„ Magnesia	0,01615	Kiesels. Kalk	0,02351
Kali (geb. an Quell- u. Quellsatzsäure)	0,00712	Organ. Substanz	0,00691
Schwefels. Kalk	0,00354	Summe dieser Bestandth.	0,63289

und in 1000 Grm. Wasser 84,34cc freie Kohlensäure bei 10° u. 760mm Barometerstand.

In 1000 Th. des Eisensäuerlings von *Liebenstein* in Thüringen sind nach E. Reichardt (5) enthalten:

Chlornatrium	0,2471	2f.-kohlens. Kalk	0,5910
Chlorlithium	0,0044	„ „ Magnesia	0,2037
Schwefels. Kali	0,0052	„ „ Manganoxydul	0,0124
„ Natron	0,0109	„ „ Eisenoxydul	0,0775
„ Magnesia	0,1841	Thonerde	0,0008
„ Kalk	0,0295	Kieselsäure	0,0275

(Summe dieser Bestandtheile 1,3941) und 2,5305 freie Kohlensäure, entsprechend 1327,3 CC. auf 1000 Grm. Wasser bei 10° und 760mm Barometerstand;

(1) Compt. rend. XLIX, 358; Instit. 1859, 293. — (2) Phil. Mag. [4] XVII, 16. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 87. — (4) Arch. Pharm. [2] XCVII, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 209. — (5) Arch. Pharm. [2] XCVIII, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 478.

und in dem lufttrockenen Eisenocker des Liebensteiners Eisensäuerlings (1) : Quell-, Brunnen- u. Seewasser. Deutsche.

HO*)	17,241	CaO,SO$_3$	0,530	Mn$_3$O$_4$	0,073	CuO	0,008	Org. Subst.	0,320
Fe$_2$O$_3$	55,703	CaO,CO$_2$	0,337	AgO	0,008	SbO$_3$	0,011	Sand	12,513
FeO	1,650	MgO,CO$_2$	3,433	BiO$_3$	0,003	ZnO	0,017	HO†) u. Verl.	3,600
Al$_2$O$_3$	0,684	Fe$_2$O$_3$,AsO$_5$	0,905	PbO	0,025	SiO$_3$	2,939		

*) Bei 110° entweichend. — †) Chemisch gebunden.

Von den Quellen zu *Wiesbaden* untersuchten F. Vollbracht (2) die im Badhaus zu den vier Jahreszeiten (*A*), R. Suchsland und W. Valentin (3) die im Badhaus zum goldnen Brunnen (*B*), d'Orville und Kalle (4) die Faulbrunnenquelle (*C*), Lindenborn und Schuckart (5) die Quelle im Schützenhof (*D*). In 1000 Th. Wasser sind enthalten (für *B* und *D* ist auch angegeben, wieviel Cubikcentimeter die in 1000 Grm. Wasser enthaltene halbfreie und wirklich freie Kohlensäure bei der Quellentemperatur und dem Normalbarometerstande beträgt) :

	A	*B*	*C*	*D*
Temperatur	57°	64°	14°	50°
Sp. Gew.	1,00626	1,00645	1,00349	1,00503
Chlornatrium	6,769363	6,781268	3,215778	5,191307
Chlorkalium	0,174252	0,134832	0,087316	0,199737
Chlorammonium	0,015400	0,015651	0,009942	0,014589
Chlorcalcium	0,442385	0,447197	0,291473	0,439190
Chlormagnesium	0,215649	0,203735	0,150539	0,145718
Brommagnesium	0,002837	0,002870	0,001525	0,002294
Kieselsäure	0,060250	0,066571	0,050416	0,049552
Schwefels. Kalk	0,090246	0,095990	0,100967	0,146015
Kohlens. Kalk	0,435598	0,420425	0,244750	0,275372
„ Magnesia	0,006342	0,016195	0,008908	0,002911
„ Eisenoxydul	0,001319	0,004653	0,001951	0,003158
„ Manganoxydul	0,000716	0,001003	—	—
Summe dieser Bestandth.	8,214357	8,190390	4,163565	6,469843
Abdampfrückstand, direct bestimmt	?	8,209571	4,172282	6,555124
Halbfreie Kohlensäure	0,195759	0,195618 (123,08cc)	0,113148	0,123887 (134,60cc)
Freie „ „	0,268922	0,322425 (202,87cc)	0,335760	0,357719 (215,23cc)

(1) Arch. Pharm. [2] XCVIII, 280; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 487. — (2) Aus d. Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogth. Nassau XII, 411 in Kenngott's Uebersicht d. Resultate mineralog. Forschungen f.

Quell-, Brunnen- u. Seewasser. Deutsche.

G. Röthe (6) untersuchte das Wasser des Gesundbrunnens im Stadtgraben am Klinkerthor zu *Augsburg* (*A*; die Temperatur schwankt im Jahre zwischen 9,8 und 10°,2; das Wasser enthält auch Spuren von Ammoniak und Fluor), und giebt zur Vergleichung die in verschiedenen Quellen, welche die Röhrenbrunnen in Augsburg speisen (*B* Quelle vor dem rothen Thore, *C* im Hofe des Brunnenthurms am rothen Thore, *D* am Vogelthore, *E* des unteren, *F* des oberen Brunnenthurmes bei St. Jacob, *G* am unteren Brunnenthurm beim Krankenhaus), gefundenen Bestandtheile; für 1000 Th. Wasser :

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Chlornatrium .	0,082266	0,002223	0,003364	0,002761	0,004755	Spur	0,006604
Chlorkalium .	0,013591	—	—	—	—	—	—
Salpeters. Kali .	0,001142	—	—	—	0,000692	—	—
„ „ Natron	—	0,000401	0,000946	0,001569	0,001059	0,001418	0,001892
Schwefels. Kali .	0,030686	—	—	—	—	—	—
„ „ Natron	—	0,003433	0,000659	0,003442	0,022905	0,007349	0,007223
„ „ Kalk	0,031452	0,002496	0,003959	0,003291	0,003546	0,001599	0,001924
„ „ Magnesia	—	0,009123	0,028021	0,017353	0,008124	0,009046	0,015723
Phosphors. Kalk	0,001563	0,004110	0,000231	0,002168	0,002259	0,003213	0,000580
2-f.-kohlens. Eisenoxydul	0,000550	Spur	0,000146	0,000114	0,000212	0,000760	0,000394
„ „ Manganoxydul	Spur	—	—	—	—	—	Spur
„ „ Kalk	0,323971	0,255456	0,229010	0,229297	0,233084	0,242608	0,245645
„ „ Magnesia	0,260609	0,086150	0,065485	0,077845	0,091786	0,099082	0,089031
Kiesels. Kali .	0,016892	—	—	—	—	—	—
„ Thonerde	Spur	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Kieselsäure . .	0,008937	0,006423	0,006455	0,005065	0,009182	0,006360	0,006205
Freie Kohlensäure	0,007548	0,010309	0,005696	0,006781	0,001322	0,006418	0,001934
Summe aller Bestandtheile	0,779207	0,380124	0,343972	0,349686	0,378926	0,377853	1,377155

Nach Fehling (7) sind in 100000 Th. des Mineralwassers von *Jebenhausen* in Württemberg (spec. Gew. 1,00068; mittlere Temperatur 9°) enthalten :

1858, 4. — (3) Jahrbücher d. Ver. f. Naturkunde im Herzogth. Nassau, XIII. Heft, 28. — (4) Daselbst, 41. — (5) Daselbst, 53. — (6) Zwölfter Bericht des naturhistorischen Vereins in Augsburg, 125. — (7) Württemberg. naturwissensch. Jahreshefte, XV. Jahrg., 86.

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Al_2O_3*)	MgCl	MgO, SO_3	KO, CO_2	NaO, CO_2	SiO_3	Summe
59,107	0,431	0,072	0,459	1,389	0,258	0,716	0,964	69,396

*) mit Mangan- und Eisenoxyd.

Quell-, Brunnen u. Seewasser. Deutsche.

und 190,032 s. g. freie Kohlensäure (1022,09 CC. im Liter Wasser bei 9° und 328''' Barometerstand), 18,006 Stickstoff (148,60 CC.) und 5,015 Sauerstoff (36,24 CC.); ferner auch Spuren von Lithion, Ammoniak, Salpetersäure, Phosphorsäure, Borsäure und Fluor.

Sigwart (1) fand bei einer vergleichenden Untersuchung mehrerer Mineralquellen bei Cannstatt in Württemberg, nämlich des Wilhelmsbrunnens in *Canstatt* (*A*), der Inselquelle (*B*) und des Sprudels bei *Berg* (*C*) in 10000 Th. Wasser (die halbgebundene und freie Kohlensäure ist für 1 Liter Wasser in Cubikcentimetern für 17° und 324''' Barometerstand ausgedrückt) :

	A	*B*	*C*
Chlornatrium . . .	20,104	24,980	20,447
Schwefels. Natron . .	3,850	—	2,925
„ „ Kali . . .	0,425	0,820	0,622
„ „ Magnesia .	5,007	4,777	3,902
„ „ Kalk . .	8,509	12,946	9,399
Kohlens. Kalk . . .	10,574	9,296	10,690
„ „ Eisenoxydul .	0,173	0,148	0,122
Summe d. festen Bestandth.	48,642	52,967	48,107
S. g. freie Kohlensäure	846^{cc}	964^{cc}	908^{cc}

H. Latzko und S. Weiner (2) untersuchten das Wasser zweier Brunnen *Wiens*, *A* des Brunnens der Handels-Akademie und *B* eines Brunnens von der Schottenbastei. Für 10000 Th. Wasser werden angegeben :

	KCl	NaCl	KO,SO_3	NaO,SO_3	NaO,CO_2	CaO,CO_2	MgO,CO_2	SiO_3	Org.Subst.	Summe	CO_2*)
A	0,741	—	1,496	2,706	7,461	4,897	3,640	0,030	0,244	21,215	2,023
B	1,692	0,210	—	2,400	1,471	3,951	3,299	0,245	0,246	13,514	0,123

*) mit Kalk und Magnesia zu anderthalbfach-kohlens. Salzen verbunden.

In beiden Wassern sind auch Spuren von Eisen, Phosphorsäure und Thonerde enthalten.

A. Kauer (3) untersuchte *A* das Jodwasser von *Hall* in Oberösterreich (Wasser der Thassiloquelle), *Ba* das Wasser

(1) Württemberg. naturwissensch. Jahreshefte, XV. Jahrg., 352. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 202; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 814. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 27; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 305.

Quell-, Brunnen- u. Seewasser. Deutsche.

des s. g. Wiesensäuerlings von *Rodisfurth* im nordwestlichen Böhmen (unter *Bb* nehmen wir eine von Kauer mitgetheilte Analyse desselben Wassers von Lerch auf), *C* das Wasser der Ferdinandsquelle bei *Rohitsch* im südlichen Steiermark und *D* ein Bitterwasser aus der Stadt *Laa* in Oesterreich. Er giebt an für 10000 Th. Wasser (die freie Kohlensäure auch für 1 Vol. Wasser) :

	A	*Ba*	*Bb*	*C*	*D*
Temperatur	?	?	11°,5	9°	?
Sp. Gew.	1,0096	1,002	?	1,0029	1,0065
Chlorkalium . . .	0,397	—	0,262	—	—
Chlornatrium . . .	121,700	0,226	—	0,351	—
Chlorammonium . .	0,733	—	—	—	—
Chlormagnesium . .	2,426	—	—	—	—
Chlorcalcium . . .	4,009	—	—	—	0,563
Brommagnesium . .	0,584	—	—	—	—
Jodmagnesium . . .	0,426	—	—	—	—
Kohlens. Kali . . .	—	—	0,791	—	—
„ Lithion . .	—	—	0,009	—	—
„ Natron . .	—	8,646	8,121	5,221	—
„ Magnesia . .	—	0,911	0,928	3,874	—
„ Kalk . . .	—	1,600	1,571	7,357	4,944
„ Strontian . .	—	—	0,006	—	—
„ Manganoxydul	—	—	0,004	—	—
„ Eisenoxydul .	0,044	0,090	0,056	0,154	—
Schwefels. Natron . .	—	0,255	—	7,302	5,760
„ Kali . .	—	—	0,311	0,539	0,488
„ Kalk . .	—	—	—	—	8,760
„ Magnesia .	—	—	—	—	41,079
Thonerde	0,147	0,033	0,012*)	0,030	0,012†)
Kieselsäure . . .	0,249	0,570	0,575	0,257	0,260
Organ. Substanz . .	—	—	0,037	—	—
Summe dieser Bestandth.	130,715	12,331	12,678	25,085	61,866
Abdampfrückstand, direct bestimmt . .	130,888	12,288	?	24,945	62,1
Gebund. Kohlensäure .	—	9,444	9,654	15,266	4,786
Freie Kohlensäure . .	4,366 (0,22 Vol.)	21,046 (1,07 Vol.)	16,738 (?)	22,109 (1,1 Vol.)	7,494 (0,4 Vol.)

*) basisch-phosphors. Thonerde. — †) incl. Eisenoxyd.

Ungarische.

A. Bauer (1) untersuchte (*A*) die Mineralquelle des Erzherzog Stephan-Schwefelbades zu *St. Georgen* in Ungarn,

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIV, 446; im Ausz. Chem.-Centr. 1859, 285.

J. J. Pohl (1) die Heilquelle (*B*) und die Amazonenquelle (*C*) des Kaiserbades zu *Ofen*. Für 1000 Th. Wasser werden angegeben : Quell-, Brunnen- u. Seewasser. Ungarische.

	A	B	C
Temperatur	16°,2	57°,8	30°,6
Sp. Gew.	1,00015	1,00109	1,00080
Schwefels. Kali . . .	—	Spur	0,00884
„ Natron . . .	0,0660	0,27344	0,12558
„ Lithion . . .	—	—	0,02566
Chlorkalium	0,0092	—	—
Chlornatrium	0,2821	0,25972	—
Chlorammonium . . .	—	—	0,00143
Chlorlithium	—	—	0,03844
Chlormagnesium . . .	—	—	0,02204
Jodnatrium	0,0019	—	—
Phosphors. Thonerde . .	0,0048	0,00131	0,00202
Kiesels. Thonerde . . .	—	0,00340	—
Kohlens. Eisenoxydul . .	0,0073	Spur	0,00037
„ Magnesia . . .	0,0362	0,03360	0,11401
„ Kalk	0,1338	0,28854	0,24893
„ Natron . . .	0,0472	0,13528	—
„ Lithion . . .	—	0,01384	—
Kieselsäure	0,0184	0,03155	0,01608
Organ. Subst.	0,0095	0,00402	0,06238
Summe dieser Bestandth. .	0,6160	1,04470	0,66578
Abdampfrückstand, direct bestimmt	0,685	1,04436	0,66376
Halbfreie Kohlensäure . .	0,0983	0,20893	0,16939
Freie Kohlensäure . . .	0,0573	0,06156	0,17718
Stickstoff	—	0,00019	0,01439
Schwefelwasserstoff . . .	0,0077	0,00023	Spur

In *A* sind auch Spuren enthalten von Mangan, Baryt und Fluor; in *B* von Schwefelnatrium, unterschwefligs. Natron, bors. Natron, kohlens. Baryt und kohlens. Manganoxydul, in *C* von bors. Natron, salpeters. Kali, kohlens. Manganoxydul und kohlens. Baryt.

C. v. Hauer (2) untersuchte die Mineralquellen von *Bartfeld* im Sároser Comitate Ungarns, *A* die Hauptquelle, *B* die Doctorquelle, *C* den Sprudel, *D* die Füllungsquelle.

(1) Wien. Acad. Ber. XXXVIII, 497; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 353. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1859, 137.

Quell-, Brunnen- u. Seewasser. Ungarische.

Im Folgenden ist angegeben für 16 Unzen = 7680 Gran Wasser der Gehalt an Bestandtheilen in Gran, der an freier Kohlensäure auch in Wiener Cubikzoll für normalen Druck und die Quellentemperatur :

	A	*B*	*C*	*D*
Temperatur	10°,1	9°,5	10°,4	10°,5
Sp. Gew.	1,00414	1,00468	1,00306	1,00527
Schwefels. Kali . .	0,0699	0,0545	0,0614	0,0714
Chlorkalium . . .	0,4001	0,7687	0,2166	0,2642
Chlornatrium . . .	5,9090	8,8827	3,0420	6,7607
Jodnatrium . . .	0,0123	0,0161	0,0115	0,0107
Kohlens. Natron . .	16,0842	24,3563	8,2522	17,6617
„ Kalk . . .	2,9307	3,5627	2,4507	3,3147
„ Strontian . .	0,0161	0,0207	0,0054	0,0161
„ Magnesia .	0,9032	1,0237	0,8141	1,0399
„ Eisenoxydul .	0,6743	0,2903	0,3771	0,308[illegible]
Kieselsäure . . .	0,1882	0,1689	0,1651	0,1958
Thonerde	0,0967	0,1221	0,1728	0,1739
Halbfreie Kohlensäure .	2,0229	2,2195	1,6489	2,1243
Freie Kohlensäure . .	24,6674 (51,5 C.Z.)	23,8932 (49,8 C.Z.)	19,2660 (40,3 C.Z.)	25,3761 (53,3 C.Z.)
Summe aller Bestandth.	58,9750	65,3794	36,4838	57,3232

In unwägbarer Menge sind in diesen Wassern auch Phosphorsäure, Manganoxydul, Lithion und organische Substanzen enthalten.

C. v. Hauer (1) untersuchte ferner die warmen Schwefelquellen von *Trentschin-Teplitz* in Ungarn, und zwar das Wasser *A* der Urquelle, *B* des Bassins I, *C* des Bassins II, *D* des Bassins III. In 1000 Th. Wasser sind enthalten, abgesehen von Spuren Jod und Fluor in *A* und *B* :

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1859, 1. Hauer bestreitet die Richtigkeit der Analysen Lang's (Jahresber. f. 1858, 798).

Quell-, Brunnen- u. Seewasser. Ungarische.

	A	B	C	D.
Temperatur	40°	38°,1	36°,9	39°,4
Sp. Gew.	1,00258	1,00330	1,00322	1,00276
Chlornatrium	0,1676	0,1641	0,1674	0,1741
Schwefels. Kali	0,0646	0,0526	0,0558	0,0774
„ Natron	0,1227	0,1237	0,1184	0,0994
„ Kalk	1,2062	1,2002	1,2174	1,1118
„ Magnesia	0,5526	0,5562	0,5382	0,5622
Kohlens. Kalk	0,3491	0,3523	0,3379	0,2795
„ Magnesia	0,0195	0,0103	0,0168	0,0068
„ Eisenoxydul	0,0017	—	—	—
Thonerde	0,0068	0,0119 *)	0,0060 *)	0,0089
Kieselsäure	0,0359	0,0318	0,0279	0,0329
Summe dieser Bestandth.	2,5267	2,5031	2,4853	2,3525
Abdampfrückstand, direct bestimmt	2,5110	2,5117	2,3962	2,4392
Halbfreie Kohlensäure	0,1644	0,1604	0,1574	0,1263
Freie Kohlensäure	0,0601	0,1057	—	0,1961
Schwefelwasserstoff	0,0049	0,0024	Spur	Spur

*) Thonerde und Eisenoxyd.

E. E. Lang (1) untersuchte den Säuerling zu *Grofs-Kubra* nächst Trentschin (*A*; darin sind auch Spuren von Lithion und Mangan) und den Eisensäuerling nächst *Oszada* im Liptauer Comitate (*B*; darin auch Spuren von Mangan), und die aus beiden Wassern sich absetzenden Sinter. In 1000 Th. Wasser sind enthalten :

	A	B
Temperatur	14°,8	14°
Sp. Gew.	1,0017	1,0016
Kieselsäure	0,007	0,005
Thonerde u. Eisenoxyd	0,009	0,040
Kohlens. Kalk	0,281	0,142
„ Magnesia	0,109	0,017
Schwefels. Kalk	—	0,028
Chlornatrium	0,053	—
Kohlens. Kali	0,091	0,010
„ Natron	0,135	0,053
Schwefels. Natron	0,071	—
Summe d. fixen Bestandth.	0,756	0,295
Abdampfrückstand, direct best.	0,750	0,300
Halbfreie Kohlensäure	0,270	0,096
Freie Kohlensäure	1,134	2,036

(1) Verhandl. d. Vereins f. Naturk. zu Presburg, III. Jahrg. (1858), 2. Heft, 37.

Quell-, Brunnen- u. Seewasser.

Es wurde gefunden in 100 Th. des Quellsinters *a* von *A*, *b* von *B* :

	SiO_2	Fe_2O_3 u. Al_2O_3		MnO	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Organ. Subst.
a	1,0	3,3		0,5	93,6	0,6	1,0
b	1,2	26,0	3,4	1,0	58,8	2,8	6,8

Siebenbürgische.

Nach P. Schnell (1) enthalten die Wasser der Thermalquelle Nr. 1 zu *Al-Vátza* (*A*; das Wasser enthält auch eine unbestimmbare Menge Schwefelwasserstoff) und der Thermalquelle Nr. 4 (des Rosalienbades) zu *Al-Gyógy* in Siebenbürgen in 100 Theilen :

	A	*B*
Temperatur	36°	31°,5
Sp. Gew.	1,0004	1,00273
Kohlens. Kalk	0,0063	0,0210
„ Magnesia	0,0005	0,0161
„ Eisenoxydul	0,0017	0,0035
„ Natron	—	0,0562
Schwefels. Kalk	0,0229	—
„ Kali	0,0066	—
„ Natron	0,0055	0,0114
„ Magnesia	—	0,0181
Chlornatrium	0,0274	0,0102
Chlormagnesium	0,0318	—
Kieselsäure	0,0043	0,0023
Summe dieser Bestandth.	0,1065	0,1388
Abdampfrückstand, direct best.	0,1079	0,1388
Freie Kohlensäure	—	0,0922

Italiänische.

Ueber den Gehalt verschiedener Flufs- und Trinkwasser Piemonts und der Lombardei an gelösten Substanzen hat Demortain (2) Einiges Allgemeinere mitgetheilt.

Schweizerische.

A. v. Planta (3) untersuchte die Mineralquellen von *Schuls* und *Tarasp* im Canton Graubünden und zwar von

(1) Verhandl. u. Mitth. d. siebenbürgischen Vereins f. Naturwissenschaften, IX. Jahrgang, 22 u. 43. — (2) Compt. rend. XLIX, 538; Instit. 1859, 342. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIX, 157; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVII, 82; Chem. Centr. 1859, 340. Ausführlich in Planta's Schrift : Chem. Untersuchung der Heilquellen zu Schuls und Tarasp im Canton Graubünden; Chur 1859.

Natronsäuerlingen die grofse (*A*) und die kleine (*B*) Quelle von Tarasp und (*C*) das s. g. Schulser Salzwasser, von Eisensäuerlingen die Wihquelle (*D*) bei Schuls, die Suot-Saſsquelle (*E*) und die Tarasper Sauerquelle (*F*), und endlich noch das Schwefelwasser in der Schlucht von Valatscha (*G*). In 1000 Th. Wasser sind enthalten (die freie Kohlensäure ist auch für 1000 Grm. Wasser in Cubikcentimetern, für die Quellentemperatur und Normaldruck, angegeben) : Quell-, Brunnen- u. Seewasser. Schweizerische.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Temperatur	6°,2	6°,2	8°,1	8°,7	9°,4	7°,5	?
Sp. Gew.	1,0130	1,0129	1,0104	1,0020	1,0019	1,0029	1,0005
Kohlens. Kalk	1,6188	1,6148	1,4154	1,2327	1,0378	1,9023	0,0994
„ Magnesia	0,6610	0,6480	0,5653	0,0844	0,0781	0,3366	—
„ Eisenoxydul	0,0198	0,0182	0,0135	0,0265	0,0127	0,0330	0,0214
„ Manganoxydul	—	—	—	0,0017	—	—	—
„ Natron	3,5455	3,7155	2,9456	0,0037	—	1,0325	—
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	—	0,0472
Chlormagnesium	—	—	—	—	—	—	0,0051
Chlornatrium	3,8283	3,8257	2,8874	0,0021	0,0009	0,0570	0,0212
Jodnatrium	0,00023	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Natron	2,1546	2,1376	1,5595	0,0113	0,0199	0,2147	0,0528
„ Kali	0,3903	0,4345	0,2828	0,0109	0,0114	0,0955	0,0247
„ Kalk	—	—	—	—	0,0188	—	—
Kieselsäure	0,0321	0,0120	0,0240	0,0192	0,0148	0,0185	0,0320
Phosphorsäure	0,0003	—	—	0,0002	—	—	—
Thonerde	0,0002	—	—	0,0001	—	—	—
Summe dieser Bestandth.	12,2511	12,4063	9,6935	1,3928	1,1944	3,6901	0,3038
Abdampfrückstand, direct bestimmt	12,1610	12,1580	9,5810	1,3600	1,2290	3,6500	0,2365
Halbfreie Kohlensäure	2,5376	2,5990	2,1314	0,5986	0,5023	1,4543	0,0518
Freie Kohlensäure	2,0050 (1042,7 C. C.)	1,7332 (901,3 CC.)	1,7139 (897,2 CC.)	2,2855 (1199,2 CC.)	2,3465 (1234,3 CC.)	2,2672 (1148,9 CC.)	0,4147 ?
Schwefelwasserstoff	—	—	—	—	—	—	0,0024

In *A* sind auch Spuren von Fluor und Mangan; die der Quelle entströmenden Gasblasen enthalten 99,344 Volumprocente CO_2, 0,427 N u. 0,229 O. — Die bei *B* sich aus dem Wasser entwickelnden Gasblasen ergaben 99,213 pC. CO_2, 0,533 N u. 0,254 O.

Bolley und Schultz untersuchten (*A*) das Mineralwasser des *Schwendikaltbads* im Canton Obwalden (1) und

(1) Separatabdruck aus d. Schweiz. Zeitschr.

Quell-, Brunnen- u. Seewasser. Schweizerische.

(*B*) das Mineralwasser im *Moosbad* zwischen Flüelen und Altorf im Canton Uri (1). In 1 Liter Wasser sind, nach Grm. (die freie und halbfreie Kohlensäure auch nach Cubikcentimetern für 0° und 760^{mm} Barometerstand) enthalten :

	A	*B*
Temperatur	4°,7	12°,5
Sp. Gew.	1,00018	1,00025
Chlorkalium	0,00348	—
Chlornatrium	0,00112	0,00817
2 f.-kohlens. Natron	0,05752	0,02567
„ „ Kalk	0,28983	0,17703
„ „ Magnesia	0,02086	0,06467
„ „ Eisenoxydul	0,01208	0,00116
„ „ Manganoxydul	—	0,00087
Schwefels. Kali	—	0,00603
„ Natron	—	0,00309
Phosphors. Kalk	—	0,00076
Natron mit organ. Säuren *)	0,00235	0,00066
Organ. Substanzen	0,01444	0,03380
Kieselsäure	0,00250	0,02160
Summe dieser Bestandtheile	0,40418	0,34921
Abdampfrückstand, direct best.	0,2806	0,2616
Freie u. halbfreie Kohlensäure	0,16303 (82,3 CC.)	0,13045 (65,8 CC.)

*) Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure.

Aus der uns jetzt erst zugänglich gewordenen Original-Abhandlung berichtigen wir, daſs die S. 801 f. des vorhergehenden Jahresberichtes angeführten Mineralwasser-Analysen von Fellenberg sich auf das Wasser zweier Quellen von *Lenk* (nicht von Leuk) beziehen, und die Temperatur der Balmquelle zu 7° R., die der Badquelle zu 6°,75 R. angegeben ist.

In dem Mineralwasser von *Saxon* im Canton Wallis hatten verschiedene Chemiker wechselnde Mengen von Jod gefunden (2) und es war ein Wechsel des Jodgehalts in demselben angenommen worden; O. Henry d. ä. (3) hatte

(1) Separatabdruck aus d. Schweiz. Zeitschr. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 714 f. — (3) Jahresber. f. 1856, 774.

dann diese Annahme für auf Täuschungen beruhend erklärt und den Jodgehalt dieses Wassers als constant betrachtet. P. Morin (1) hat nun in einer ausführlichen Abhandlung, in welcher er auch die früheren Untersuchungen des Mineralwassers von Saxon eingehend bespricht, weitere Versuche mit demselben dargelegt, welche ihn daran, dafs der Jodgehalt dieses Wassers Unterbrechungen und Schwankungen unterliegt, nicht zweifeln lassen (derselbe schwankte bei zu verschiedenen Zeiten der Jahre 1856 bis 1858 geschöpften Proben des Wassers zwischen 0 und 0,23 Grm. für 1 Kilogrm. Wasser), wenn auch eine Regelmäfsigkeit in der Erscheinung der Intermittenz sich nicht nachweisen läfst. Der Gehalt an Kalk bleibt sich ziemlich gleich (er schwankte zwischen 0,13 und 0,17 Grm.), der an Magnesia ist gröfserem Wechsel unterworfen (er wurde = 0,06 bis 0,13 Grm. gefunden); bei beiden Basen findet eine Abnahme statt zu gleicher Zeit, wenn der Jodgehalt kleiner wird. Quell-, Brunnen- u Seewasser. Schweizerische.

Filhol hat vergleichende Untersuchungen über den alkalischen Character der Schwefelwasser der *Pyrenäen* ausgeführt; die uns vorliegende Anzeige (2) bietet keinen Anlafs zu eingehenderer Besprechung. Französische.

O. Henry d. ä. (3) hat über einige Mineralquellen von *Vals* vorläufige Mittheilungen gemacht, deren eine (die Quelle Dominique) im Liter 0,0031 Grm. Arsen und 1,30 freie Schwefelsäure enthalte.

A. Chevallier (4) fand in 1 Liter des Mineralwassers von *Châtel-Guyon* (Dép. d. Puy-de-Dôme) :

(1) J. pr. Chem. LXXVIII, 1; J. pharm. [3] XXXVI, 346, 406. Eine kurze Mittheilung von O. Henry über das Mineralwasser von Saxon (Bull. soc. chim., séance du 9 Décembre 1859) läfst nicht erkennen, ob Derselbe noch den Jodgehalt in diesem Wasser als constant betrachtet. — (2) J. pharm. [3] XXXV, 425. — (3) Aus d. Répertoire de Pharmacie XV, 328 in Rép. chim. appliquée I, 282. — (4) J. chim. méd. [4] V, 257.

Quell-, Brunnen- u. Seewasser. Französische.

Chloraluminium	0,130	Kohlens. Eisenoxydul	0,350
Chlormagnesium	0,034	„ Kalk	0,514
Chlorcalcium	0,120	„ Magnesia	0,825
Chlornatrium	3,100	Thonerde	0,080
Schwefels. Kalk	0,277	Arsen, organ. Subst. u. Verlust	0,273
„ Magnesia	0,093	Summe dieser Bestandth.	6,000
„ Natron	0,093		
„ Kali	0,111		

O. Henry d. ä. (1) hat das Wasser von zwei neuen Quellen von *Contrexéville* (Dép. der Vogesen) untersucht, und giebt an *A* für die mit Nr. 1 oder Quelle Labarthe bezeichnete, *B* für die mit Nr. 2 bezeichnete Quelle im Liter :

	A	*B*
Freie Kohlensäure	0,2000	0,1050 Grm.
Schwefels. Kalk	0,8870	0,0150
„ Magnesia	0,7850	0,4590
„ Natron	0,0500	0,0550
2f.-kohlens. Kalk	0,0620	0,0930
„ „ Magnesia	0,0180	
„ „ Natron	0,0300	0,0140
„ „ Eisenoxydul „ „ Manganoxydul	0,0078	0,0087
Chlornatrium	0,0200	0,0300
Chlorcalcium u. Chlormagnesium	0,0540	0,0430
Kieselsäure, Thonerde, phosphors. Erdsalz, organ. Subst.	0,0452	0,0503
Summe dieser Bestandtheile	2,1590	1,8730

Auch Spuren von Strontian, Arsen, Jod, Brom, Salpetersäure und Ammoniak, und zweifelhafte Spuren von Fluor.

Nach J. Lefort (2), welcher das Mineralwasser von *Saint-Alban* (Dép. der Loire) untersuchte, enthält 1 Liter *A* des grofsen Brunnens, *B* des Pumpbrunnens :

	A	*B*
Freie Kohlensäure	1,9499	1,9400
2f.-kohlens. Natron	0,8561	0,8508
„ „ Kali	0,0834	0,0838
„ „ Kalk	0,9382	0,9542
„ „ Magnesia	0,4577	0,4443
„ „ Eisenoxydul	0,0238	0,0231
Chlornatrium	0,0301	0,0318
Kieselsäure	0,0451	0,0443
Summe dieser Bestandtheile	4,3838	4,3723
Abdampfrückstand, direct best.	1,8754	1,8741

Auch Spuren von Jod, Arsen und organischer Substanz.

(1) J. pharm. [3] XXXV, 250. — (2) J. pharm. [3] XXXV, 267.

Nach **Hugounenque** (1) enthält 1 Liter des Mineralwassers von *Avène* (Dép. des Herault) so viel Arsen, als $^1/_5$ Milligrm. arsens. Natrons entspricht; Eisen sei in diesem Wasser nicht enthalten. Quell-, Brunnen- u. Seewasser.

W. Huggon (2) fand den Gehalt an kohlens. Natron in dem Wasser von 10 Brunnen von *Leeds* zwischen 24 und 45 Grains auf die Gallone Wasser variirend, in dem Wasser von Ripley's Well, Holbeck, die unter *A* angegebenen Bestandtheile. **J. Barrat** (3) untersuchte das Wasser des Sanct-Winifred-Brunnens bei *Holywell* in Nord-Wales (*B*), und **J. W. Kynaston** (4) das Wasser einer Quelle bei *Billingborough* in Lincolnshire (*C*). In 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raum) sind, in Grains ausgedrückt, enthalten : Englische.

	A	*B*	*C*
Temperatur	?	11°,1	10°,5
Sp. Gew.	?	1,0015	?
Kohlens. Kalk	2,151	13,685	14,6660
„ Magnesia	1,023	2,688	0,4135
„ Eisenoxydul	0,045	Spur	0,6187
„ Kali	—	—	0,4402
„ Natron	45,620	1,432	2,1100
„ Ammoniak	0,045	—	—
Schwefels. Kali	1,303	—	0,3759
„ Kalk	—	5,202	6,9189
„ Magnesia	—	Spur	—
Chlornatrium	52,123	0,851	—
Chlorkalium	—	Spur	0,1534
Chlorcalcium	—	3,094	—
Chlormagnesium	—	—	1,3240
Schwefelnatrium	0,740	—	—
Jodnatrium	0,022	—	—
Bromnatrium	Spur	—	—
Kiesels. Natron	1,312	—	—
Kieselsäure	0,531	2,737	0,6670
Thonerde	0,150	—	—
Organ. Substanz	0,227	—	Spur
Summe dieser Bestandtheile	105,292	29,689	27,6876
Abdampfrückstand, dir. best.	?	30,450	28,3003
Freie Kohlensäure	?	10,338	10,8793

(1) J. pharm. [3] XXXV, 93. — (2) Rep. 28. British Assoc. f. 1858, Not. and Abstracts, 51. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XII, 52; im

Quell-, Brunnen- u. Seewasser.

In *A* sind auch Kohlensäure-, Stickstoff- und Schwefelwasserstoffgas enthalten; der Quelle entströmt auch beträchtlich viel Kohlenwasserstoffgas. — In *C* sind auch Spuren von salpeters Ammoniak und Phosphorsäure enthalten; das der Quelle entströmende Gas enthält 92,429 Volumprocente Stickstoff, 4,143 Sauerstoff und 3,428 Kohlensäure.

Amerikanische.

Nach Avequin (5) lassen 10 Liter des Wassers des Brunnens in der Mitte von *Pensacola* nur 0,22 Grm. Rückstand, bestehend aus 0,03 Chlornatrium, 0,04 schwefels. Natron, 0,02 organischer Substanz nebst Spuren von zweifach-kohlens. Natron, 0,05 kohlens. Kalk und Magnesia, und 0,08 Kieselsäure.

J. L. Smith (6) untersuchte das Wasser, welches Dupont's artesischem Brunnen bei *Louisville* in Kentucky entströmt. Der Brunnen ist 2086 Fuſs tief; das 170 Fuſs über die Oberfläche ansteigende Wasser hat eine Temperatur von 24°,7 und das spec. Gew. = 1,0113, und ergab für 1 Gallone (*1 wine gallon*) 915,5 Grains Abdampfrückstand, und in diesem :

Chlornatrium	621,5204	2 f.-kohlens. Natron	2,7264
Chlorcalcium	65,7287	„ „ Kalk	5,9915
Chlormagnesium	14,7757	„ „ Magnesia	2,7558
Chlorkalium	4,2216	„ „ Eisenoxydul	0,3518
Chloraluminium	1,2119	Phosphors. Natron	1,5415
Chlorlithium	0,1012	Kieselsäure	0,8857
Schwefels. Natron	72,2957	Organ. Substanz	0,7082
„ Kalk	29,4342	Summe dieser Bestandth.	907,3351
„ Magnesia	77,3382		
„ Thonerde	1,8012	Schwefelwasserstoff	2,0050
„ Kali	3,2248	Kohlensäure	6,1720
Jodmagnesium	0,3547	Stickstoff	1,3580
Brommagnesium	0,4659		

C. M. Wetherill (7) untersuchte das Wasser des artesischen Brunnens zu *Lafayette* in Indiana. Das einer Tiefe von 230 Fuſs entströmende Wasser hat eine Temperatur von 13° und das spec. Gew. = 1,00523, und ergab in 1000 Theilen :

Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 60. — (4) Chem. Soc. Qu. J. XII, 57; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIX, 61. — (5) J. pharm. [3] XXXV, 96. — (6) Sill. Am. J. [2] XXVII, 174. — (7) Sill. Am. J. [2] XXVII, 241.

Quell-, Brunnen- u. Seewasser.

Kohlens. Kalk	0,2052	Schwefels. Kalk	0,9555
„ Magnesia	0,0069	Chlorcalcium	0,0635
Eisenoxyd mit Thonerde, phosphors. Kalk, Fluorcalcium u. Spuren von Mangan	0,0085	Chlormagnesium	0,5059
Kieselsäure	0,0080	Chlornatrium	5,5402
		Summe dieser Bestandth.	7,2937
		Abdampfrückst., dir. best.	7,25

Das Wasser enthält auch Spuren von organ. Substanz und von Jod, zweifelhafte von Brom. 1000 Grm. Wasser enthalten noch 0,0093 bis 0,0145 Grm. = 6,4 bis 9,9 CC. Schwefelwasserstoffgas, 0,0997 Grm. = 52,7 CC. Kohlensäuregas und 21,3 CC. Stickgas.

Asiatische.

F. A. Genth (1) fand in 100 Th. *Wasser des todten Meeres* (1857 gesammelt; spec. Gew. 1,1823) :

Chlorkalium	1,0087	Schwefels. Kalk	0,0901
Chlornatrium	7,5839	Kohlens. Kalk	0,0042
Chlorcalcium	2,8988	Eisenoxydhydrat	0,0087 *)
Chlormagnesium	10,1636	Thonerde	0,0113 *)
Brommagnesium	0,5341	Stickstoffhalt. org. Subst.	0,0052
Thonerde	Spur	Zusammen	22,8086

*) mechanisch suspendirt.

In 1000 Th. Wasser von der Quelle des Elisa bei *Jericho* (Temperatur 21°; spec. Gew. 1,00845) fand Genth :

CaO, SO_3	MgO, SO_3	NaO, SO_3	KO, SO_3	NaCl	Summe
1,545	1,660	0,919	0,281	3,940	8,345

außerdem Spuren von bituminösen Substanzen, Kieselsäure und Kohlensäure.

Meteoriten. Allgemeines.

Bezüglich C. v. Reichenbach's weiterer Veröffentlichungen (2) über die Meteoriten im Allgemeinen, namentlich über die Anordnung und Eintheilung derselben (3), die chemische Beschaffenheit derselben (4), das Gefüge der Steinmeteoriten (5) und die Zeitfolge und die Bildungsweise der näheren Bestandtheile der Meteoriten (6) müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 240; Chem. Centr. 1859, 525. — (2) Ueber die früheren Abhandlungen vgl. Jahresber. f. 1857, 731 u. 734; f. 1858, 805 ff. — (3) Pogg. Ann. CVII, 155. — (4) Pogg. Ann. CVII, 353. — (5) Pogg. Ann. CVIII, 291. — (6) Pogg. Ann. CVIII, 452.

E. P. Harris (1) hat, zugleich mit der ausführlicheren Angabe seiner im Folgenden zu besprechenden Analysen, eine, nach der Zeitfolge des Falls oder des Bekanntwerdens derselben geordnete, Zusammenstellung der chemischen Constitution der Meteoriten gegeben.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

Die, wie im vorhergehenden Jahresber., S. 811, angegeben, in der Gemeinde Montrejeau (Dép. d. Haute-Garonne) gefallenen Meteorsteine sind der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.

Eine erste Beschreibung und Untersuchung wurde durch Filhol und Leymerie (2) gegeben. Diese betrachten die verschiedenen herabgefallenen Stücke, bei der Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften, als Theile Eines Aëroliths. Der Meteorstein von Montrejeau ist nach ihnen leicht zerbrechlich, im Allgemeinen von aschgrauer Farbe, von grobkörniger Structur; in einer graulichweifsen Grundmasse finden sich zahlreiche bräunliche rundliche Körner von verschiedener Gröfse, und eine Menge graulichweifser magnetischer metallischer Körnchen und Blättchen. Das spec. Gew. eines Stückes des Steins wurde = 3,30 gefunden. In dem durch den Magnet ausziehbaren metallischen Theil wurden 92,1 pC. Fe und 7,9 Ni gefunden. Das von dem nickelhaltigen Eisen befreite Steinpulver habe ergeben die Zusammensetzung *A*; der durch Salzsäure leichter zersetzbare Antheil desselben die Zusammensetzung *B* und der bei der Einwirkung dieser Säure mehr widerstehende Antheil die Zusammensetzung *C*:

(1) The chemical constitution and chronological arrangement of meteorites; Dissertation; Göttingen 1859. — (2) Compt. rend. XLVIII, 193; im Ausz. Instit. 1859, 26. Einiges über die äufseren Eigenschaften dieses Meteorsteins hat auch Haidinger, nach Hörnes' Untersuchung eines nach Wien gekommenen Stückes, mitgetheilt (Wien. Acad. Ber. XXXIV, 265); die Aehnlichkeit dieses Meteorsteins mit den an einigen anderen Orten gefallenen besprach namentlich auch Reichenbach (Pogg. Ann. CVII, 191).

Untersuchung einzelner Meteoriten.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	S	NaO
A	61,85	2,00	0,60	11,80	16,90	2,55	2,00	2,30
B	64,35	Spur	0,55	12,70	16,80	2,00	2,00	1,60
C	52,05	11,40	Spur	18,45	16,50	—	—	1,60

und für den ganzen Stein könne man annehmen : 9,02 pC. nickelhaltiges Eisen, 5,00 Schwefelkies und 85,98 Silicate.

Chancel und Moitessier (1) fanden an einem Fragment des bei Ausson herabgefallenen Stückes des Meteorsteins von Montrejeau das spec. Gew. = 3,50. Sie gaben an für die Gesammtzusammensetzung desselben : *I* 10,04 pC. durch den Magnet Ausziehbares, *II* 1,71 Chromeisenstein, *III* 5,72 Einfach-Schwefeleisen, *IV* 45,08 durch Salzsäure zersetzbares Silicat (Olivin) und *V* 37,51 durch Salzsäure nicht zersetzbare Silicate (Feldspath und Hornblende). Die 10,04 pC. durch den Magnet Ausziehbares enthalten :

8,36 Fe; 1,56 Ni; 0,07 Phosphormetalle; 0,05 anhängendes FeS;

die procentische Zusammensetzung des Olivins geben sie an :

39,46 SiO_3; 22,05 FeO; 38,49 MgO;

in den durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicaten endlich seien SiO_3, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO, eine Spur von MnO und Alkalien enthalten.

Filhol (2) hat hierauf, seine frühere Analyse berichtigend, angegeben, daſs der durch Säuren zersetzbare Antheil des Meteorsteins von Montrejeau die der des Olivins sich nähernde Zusammensetzung habe :

38,83 SiO_3; 35,23 FeO; 24,65 MgO; 1,29 NaO,

und Leymerie (3) hat seinerseits besprochen, daſs die physikalischen Eigenschaften der in der graulichweiſsen Grundmasse des Meteorsteines von Montrejeau zerstreuten grünlichgrauen rundlichen Körner dem nicht entgegenstehen, dieselben als Olivin zu betrachten.

(1) Compt. rend. XLVIII, 267; im Ausz. Instit. 1859, 45; Chem. Centr. 1859, 174. — (2) Compt. rend. XLVIII, 348. — (3) Compt. rend. XLVIII, 446.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

Chancel und Moitessier (1) haben in einer zweiten Mittheilung über den Meteorstein von Montrejeau angegeben, dafs der durch Salpetersäure und Salzsäure nicht zersetzbare Antheil desselben enthalte :

SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	NiO u. MnO	NaO	KO	Summe
56,61	6,65	19,45	4,01	9,21	1,10	2,13	0,40	99,56,

und sie berechnen aus den Resultaten ihrer Analysen, dafs die 37,51 pC., welche dieser Meteorstein an durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten enthält, aus 8,34 Labrador und 29,17 Hornblende, oder aus 10,99 Oligoklas und 26,52 Augit bestehen.

Wir verweisen, was F. Laroque und A. Bianchi's (2) Bemerkungen über die magnetischen Eigenschaften des Meteorsteins von Montrejeau betrifft, auf die Aufsätze. — Weitere chemische Untersuchungen dieses Meteorsteins veröffentlichte A. Damour (3). Letzterer fand das spec. Gew. = 3,51; ferner, dafs der Stein vor dem Löthrohr an den Kanten, in der starken Hitze eines Deville'schen Gebläses aber vollständig zu einer schwarzen, der den Stein oberflächlich bekleidenden dünnen Rinde ganz ähnlichen Schlacke, von 3,29 sp. Gew., schmilzt. Aus dem fein gepulverten Stein liefsen sich mittelst eines Magnets 11,60 pC. ausziehen. Bei der Behandlung mit Bromwasser blieben 70,87 pC. ungelöst und in Lösung gingen 16,97 pC. Fe, 1,44 Ni, 0,06 Cu, 6,02 MgO, 4,44 SiO_3 (Summe des gelöst Gefundenen 28,93 pC.). In dem durch den Magnet Ausziehbaren, das sich in Berührung mit Chlorsilber unter schwach salzsäurehaltigem Wasser mit Entwickelung von etwas Schwefelwasserstoff gröfstentheils löste, wurden gefunden :

Fe	Ni	MgO	SiO_3 *)	Silicate u. Chromeisenstein	Cu	Summe
74,41	8,22	1,20	3,10	13,71	Spur	100,64

*) gelatinirende Kieselsäure.

(1) Compt. rend. XLVIII, 479. — (2) Compt. rend. XLVIII, 578 u. 798. — (3) Compt. rend. XLIX, 31; Instit. 1859, 218. Bemerkungen von Leymerie vgl. in Compt. rend. XLIX, 247.

Das von dem mittelst eines Magnets Ausziehbaren befreite Steinpulver ergab 54,12 pC. durch Säuren Zersetzbares (Olivin, von der procentischen Zusammensetzung *A*) und 45,88 nicht Zersetzbares (*B*; nach Damour im Wesentlichen ein Gemenge von Augit und Albit) : Untersuchung einzelner Meteoriten.

	SiO_3	MgO	FeO	NiO	CaO	MnO	NaO	KO	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO,Cr_2O_3	Summe
A	39,10	34,07	24,90	0,81	—	—	—	—	—	—	—	98,88
B	55,90	19,07	15,18	—	2,10	Spur	1,48	0,29	4,86	0,90	0,60	100,38

Im Allgemeinen glaubt Damour den Meteorstein von Montrejeau als bestehend ansehen zu dürfen aus : 11,60 pC. Metallischem (und Phosphormetallen), 3,74 Magnetkies, 1,83 Chromeisenstein, 44,83 Olivin und 38,00 Augit u. Albit.

E. P. Harris (1) fand in dem gepulverten Meteorstein von Montrejeau 8,41 pC. durch den Magnet Ausziehbares, und für dieses die procentische Zusammensetzung :

Fe	Ni	Co	Mn	S	P	Summe
84,71	12,11	0,72	0,50	2,14	Spur	100,18

Er bestimmte ferner die Zusammensetzung des nicht magnetischen Antheils im Ganzen, wie unter *A* angegeben. Durch Salzsäure wurde dieser Antheil zerlegt in 41,30 pC. unzersetzbare Silicate (*B*; nach Harris' Berechnung wahrscheinlich 20,12 pC. Labrador und 77,33 Augit enthaltend), 52,74 zersetzbare Silicate (*C*; Eisenoxydul-Magnesia-Olivin), 1,13 Chromeisenstein und 4,83 Magnetkies (der Stein entwickelte nur beim Erhitzen mit Säure, und unter Abscheidung von Schwefel, Schwefelwasserstoff).

	SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	MnO	Cr_2O_3	NaO	KO	Fe	S	Cu u. Sn	Ni	Summe
A	42,00	27,39	19,65	2,46	0,33	0,83	1,23	0,20	2,74	2,09	0,26	Spur	99,18
B	52,90	24,82	10,00	5,96	0,31	—	2,98	0,48	—	—	—	—	97,45
C	38,25	32,48	28,90	—	0,37	—	—	—	—	—	—	—	100,00

Den Stein im Ganzen betrachtet Harris als zusammengesetzt aus : 8,00 pC. nickel- und kobalthaltigem Eisen,

(1) Ann. Ch. Pharm. CX, 181; Chem. Centr. 1859, 565; J. pr. Chem. LXXVII, 498; Rép. chim. pure I, 368.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

4,83 Magnetkies, 1,03 Chromeisenstein, 48,31 Olivin, 7,79 Labrador und 30,04 Augit.

Aeltere Nachrichten über den Meteoreisenfall von Hraschina bei Agram am 26. Mai 1751 hat Haidinger (1) veröffentlicht und commentirt.

Wöhler (2) hat die Resultate mitgetheilt, welche E. P. Harris bei der Untersuchung eines am 19. Mai 1858 in der Gegend von Kakova bei Oravitza im Temeser Banate gefallenen Meteorsteines (3) erhielt. Das von fast allem metallischen Eisen mittelst des Magnets befreite Steinpulver ergab bei der Analyse *a* mit kohlens. Alkali, *b* mit Flufssäure :

	SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	CaO	MnO	NaO	KO	C†)	Ni	S
a :	41,14	27,06	24,47		0,68	0,47					
b :	41,69*)	27,60	23,95	2,46	0,81	0,39	1,92	0,56	0,15	0,20	Spur

*) Aus der Differenz. — †) Graphit.

Bei der Behandlung des vom metallischen Eisen befreiten Steinpulvers mit concentrirter Salzsäure wurden 56,7 pC. Silicate (*A*) zersetzt, während 43,3 pC. (*B*) unzersetzt blieben. Die Analysen dieser beiden Portionen ergaben :

	SiO_3	MgO	FeO	CaO	Al_2O_3	Ni	NaO	KO	S	Summe
A	19,5	11,2	24,4	0,7	—	0,2	—	—	Spur	56,0
B	21,74	15,86	—	0,81	2,46	—	1,92	0,26	—	43,05

(1) Wien. Acad. Ber. XXXV, 361. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIV, 8; Ann. Ch. Pharm. CX, 121; J. pr. Chem. LXXVII, 50; Jahrb. Min. 1860, 82; Chem. Centr. 1859, 325. — (3) Nach Haidinger's Mittheilungen bezüglich dieses Meteorsteines (Wien. Acad. Ber. XXXIV, 11; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CX, 121) wurde das nach vorausgegangenem donnerartigem Geräusch unter Sausen erfolgte Herabfallen desselben direct beobachtet. Der nach Wien gekommene (bis auf ein abgeschlagenes Eckchen unversehrte) Stein wog 1 Pfund und 1 Loth; er ergab das sp. Gew. = 3,384; er zeigt eine etwa 1/2 Linie dicke schwarze, wenig glänzende, auch in Spalten und Gänge der Grundmasse eindringende Rinde; die Grundmasse ist gröfstentheils hellgrau, stellenweise etwas dunkler, zeigt viele kleine gelblich-braune Stellen, auch einige hellere fast graulich-weifse, und einige dunkler bräunliche Kügelchen, ferner zahlreiche feine und einzelne etwas gröfsere Eisentheilchen, welche letztere auch in der Rinde vorkommen.

Das mit dem Magnet Ausgezogene ergab die unter *I* angeführte Zusammensetzung, aus welcher sich für das in diesem Stein enthaltene Meteoreisen die neben *II* stehende berechnet : Untersuchung einzelner Meteoriten.

	Fe	Ni	Co	P	Cu	Chromeisenstein	S	Anhäng. Silicat	Summe
I :	69,81	12,11	0,91	0,08	0,09	0,65	Spur	15,67	99,32
II :	82,95	14,41	1,08	0,12	0,10	0,76	—	—	99,42

In dem erdigen dunkelgrauen Theile des bei Kaba in Ungarn gefallenen Meteorsteins (1) fand Wöhler (2):

C	Fe	Ni	Cu	Chromeisenstein	Magnetkies	FeO	MgO	Al_2O_3	CaO	KO*)	MnO	SiO_3
0,58	2,88	1,37	0,01	0,89	3,55	26,20	22,39	5,38	0,66	0,30	0,05	34,24

*) u. NaO ?

Summe = 98,50; außerdem Kobalt, Phosphor und eine unbekannte Materie in unbestimmbarer Menge.

Bei dem Erhitzen des sorgfältig getrockneten gepulverten Steins in reinem Sauerstoffgas bis zum Glühen, wo Kohlensäure und schweflige Säure entstanden, zeigte sich auch etwas Wasser und ein weißer Rauch, der sich zu einem weißen, deutlich krystallinischen, in Alkohol löslichen und bei dem Verdunsten dieser Lösung krystallinisch zurückbleibenden Sublimat verdichtete. Auch durch Ausziehen des Steins mit heißem Alkohol ließ sich eine sehr kleine Menge einer farblosen weißen, nicht deutlich krystallinischen Substanz erhalten, die beim Erhitzen in einer Röhre schmolz und dann unter Verkohlung sich zersetzte, beim Erhitzen an der Luft sich in weißen Dämpfen verflüchtigte. Auch noch bei nachträglichen Versuchen (3) mit einer etwas größeren Menge des Meteorsteins von Kaba konnte sich Wöhler mit Sicherheit

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 810. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIII, 205; Ann. Ch. Pharm. CIX, 344; J. pr. Chem. LXXVII, 44; Chem. Centr. 1859, 185; Jahrb. Min. 1860, 77; Ankündigung des Gehalts dieses Meteorits an organischer Substanz Compt. rend. XLVIII, 403. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXIV, 7; Ann. Ch. Pharm. CIX, 349; J. pr. Chem. LXXVII, 49; Chem. Centr. 1859, 331.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

überzeugen, dafs dieser Meteorit, aufser der freien Kohle, eine kohlenstoffhaltige Substanz enthält, welche sich mittelst siedenden Alkohols ausziehen läfst, leicht schmelzbar ist, mit s. g. Bergwachsarten (Ozokerit, Scheererit u. a.) Aehnlichkeit zu haben scheint und unzweifelhaft organischen Ursprungs, vielleicht nur ein Rest ursprünglich in dem Meteorit enthaltener und im Moment der Feuererscheinung unter Abscheidung von Kohle zersetzter organischer Substanz ist.

Einen Gehalt an bituminöser Substanz fand Wöhler (1) auch in dem dem Meteorstein von Kaba sehr ähnlich aussehenden, 1838 im Bokkeveld im Capland gefallenen Meteorstein (2). Auch der letztere giebt an siedenden Alkohol eine gelbliche weiche, harz- oder wachsähnliche Substanz ab, welche beim Erhitzen in einer Röhre leicht schmilzt und dann unter Abscheidung von schwarzer Kohle und Entwickelung eines stark bituminösen Geruches zersetzt wird. Dafs die schwarze Farbe des Meteorsteins vom Capland von innig beigemengter amorpher Kohle herrührt, ergiebt sich daraus, dafs er sich bei Zutritt von Sauerstoff unter Kohlensäurebildung hellbraun brennt; bei dem Glühen des bei 100° getrockneten Steinpulvers in reinem Sauerstoffgas kommt auch viel Wasser zum Vorschein. Nach den Analysen von Harris ist die Zusammensetzung des Capland-Meteoriten der des Meteorsteins von Kaba sehr ähnlich; erstere ergab sich :

C	X*)	Fe	Ni	S	SiO_3	FeO	MgO	CaO	Al_2O_3	Cr_2O_3	KO u. NaO	MnO	Cu
1,67	0,25	2,50	1,30	3,33	30,80	29,94	22,20	1,70	2,05	0,76	1,28	0,97	0,03

*) bituminöse Substanz.

Summe = 98,78; aufserdem Spuren von Kobalt und Phosphor.

Wöhler kommt bei der Discussion, welches die näheren Bestandtheile dieses Meteoriten sein mögen, zu

(1) Wien. Acad. Ber. XXXV, 5; Ann. Ch. Pharm. CX, 369; J. pr. Chem. LXXVII, 53; Chem. Centr. 1859, 401; Jahrb. Min. 1860, 852; Phil. Mag. [4] XVIII, 218. — (2) Geschichtliches bezüglich dieses Meteoriten hat Haidinger (Wien. Acad. Ber. XXXV, 9; Phil. Mag. [4] XVIII, 216) mitgetheilt.

dem Resultat, derselbe enthalte wahrscheinlich ungefähr 84,32 pC. Magnesia-Eisen-Olivin, 5,46 durch Königswasser nicht zersetzbares Silicat, 6,94 Schwefelnickeleisen, 1,11 Chromeisenstein, 1,67 Kohle, 0,25 bituminöse Substanz und Spuren von Phosphor, Kobalt und Kupfer (Summe = 99,75). Untersuchung einzelner Meteoriten.

C. U. Shepard (1) hat eine bei Rutherfordton in Nord-Carolina gefundene 3³/₄ Pfund schwere, annähernd cylindrische metallische Masse beschrieben, für welche es noch unentschieden bleibt, ob sie ein Meteorit ist. Das sp. Gew. wurde = 6,745 gefunden, die Härte = 7,5; die Masse ist etwas spröder als Gufsstahl, die Farbe auf frischer Bruchfläche eisengrau. Diese metallische Substanz ist passiv; sie giebt bei dem Anätzen einer glatten Fläche keine deutlichen Figuren. Shepard fand die Masse wesentlich aus Eisen und Silicium bestehend; seine ersten Bestimmungen gaben ihm 84,00 pC. Fe und 13,57 Si. Eine unter Wöhler's Leitung ausgeführte Analyse ergab, abgesehen von einem Phosphorgehalt, 87,10 pC. Fe, 10,60 Si, 0,40 Graphit (Summe = 98,10). Shepard bestimmte dann noch den Phosphorgehalt, und glaubt die Masse, für deren Substanz er die Benennung *Ferrosilicin* vorschlägt, betrachten zu können als zusammengesetzt aus :

87,28 Fe; 11,01 Si; 1,31 P; 0,40 C; Spur von Mg.

Bezüglich der Beschreibung und Untersuchung einer kurzfaserigen schwarzen, Organisches und Unorganisches enthaltenden Substanz, welche Shepard als das materielle Substrat einer in Charleston gefallenen Sternschnuppe zugestellt erhielt, müssen wir auf die Abhandlung (2) verweisen.

J. L. Smith (3) untersuchte Meteorsteine, welche am 28. März 1859 in Harrison-County, Indiana, nach wieder-

(1) Sill Am. J. [2] XXVIII, 259. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 270. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVIII, 409.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

holtem explosionsartigem Knallen unter zischendem Geräusch gefallen waren. Vier dieser Steine, zwischen 167 Grains und 19 Unzen wiegend, wurden aufgefunden. Alle zeigen schwarze glasige Oberfläche und bestehen aus einer innen grauen Masse von 3,465 sp. Gew., welche unter der Lupe metallische Theilchen, ein dunkeles glasiges Mineral, ein dunkeles mattes Mineral und eine weiſse Mineralsubstanz erkennen läſst. Mittelst eines Magnets lieſsen sich aus dem Steinpulver 4,91 pC. ausziehen, und dieser Antheil ergab die Zusammensetzung :

Fe	Ni	Co	Cu	P	S
86,781	13,241	0,342	0,036	0,026	0,022

Für die von magnetischen Theilchen befreite erdige Masse wurde gefunden :

SiO_3	FeO	MgO	Al_2O_3	CaO	NaO	KO	MnO
47,06	26,05	27,61	2,35	0,81	0,42	0,68	Spur

Der erdige Antheil ergab bei der Behandlung mit Salzsäure 62,49 pC. Zersetzbares und 37,51 nicht Zersetzbares. Smith betrachtet diese Meteorsteine im Ganzen als bestehend aus 4,989 pC. nickelhaltigem Eisen, 0,009 Schreibersit, 0,001 Magnetkies, 61,000 Olivin und 34,000 Augit u. Albit.

Ueber das Meteoreisen von Zacatecas in Mexico, und namentlich darüber, ob H. Müller's Analyse eines solchen den Nachweis einer Verschiedenheit des von ihm analysirten von dem früher untersuchten Zacatecas-Eisen gebe (1), haben H. J. Burkart (2) und Bergemann (3) Bemerkungen mitgetheilt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 811 f. — (2) Aus d. Verhandl. d. Niederrhein. Gesellsch. f. Naturk. v. 6. Juli 1859 in Jahrb. Min. 1859, 736. — (3) Daselbst.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Anw.	„	Anwendung.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Ausd.	„	Ausdehnung durch die Wärme.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Best.	„	Bestimmung.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Bild.	„	Bildung.	Umwandl.	„	Umwandlung.
Const.	„	Constitution.	Unters.	„	Untersuchung.
Darst.	„	Darstellung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Einw.	„	Einwirkung.	Verb.	„	Verbindung.
Erk.	„	Erkennung.	Verh.	„	Verhalten.
Krystallf.	„	Krystallform	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zus.	„	Zusammensetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die einzeln aufgezählten Salze stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.